



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JULIA ELOISA DE SOUZA GOUVEIA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
CELULOSE/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)/SULFATO DE
CONDROITINA PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Londrina
2026

JULIA ELOISA DE SOUZA GOUVEIA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
CELULOSE/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)/SULFATO DE CONDROITINA
PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho.

Londrina
2026

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Gouveia, Julia Eloisa.

Produção e Caracterização de Membranas de Celulose/Poli(Álcool Vinílico)/Sulfato de Condroitina para Aplicações Biomédicas / Julia Eloisa Gouveia. - Londrina, 2026.
105 f.

Orientador: Gizilene Maria de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2026.
Inclui bibliografia.

1. Biomateriais - Tese. 2. Blendas Poliméricas - Tese. 3. Eletrofiação - Tese. I. de Carvalho, Gizilene Maria. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

JULIA ELOISA DE SOUZA GOUVEIA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
CELULOSE/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)/SULFATO DE
CONDROITINA PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Profa. Dra. Gizilene Maria de
Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Daniela Martins Fernandes de
Oliveira
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Londrina, 23 de fevereiro de 2026.

RESUMO

GOUVEIA, Julia Eloisa de Souza. **Produção e caracterização de membranas de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina para aplicações biomédicas.** 2026. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2026.

O desenvolvimento de materiais curativos eficazes exige propriedades como acessibilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e capacidade de favorecer a regeneração tecidual. Nesse contexto, polímeros naturais, especialmente a celulose vegetal, destacam-se por sua abundância, renovabilidade e baixo custo. Este estudo investigou a produção e caracterização de blendas de celulose, poli(álcool vinílico) (PVA) e sulfato de condroitina (SC), utilizando diferentes fontes de celulose (papel filtro moído, celulose microcristalina e celulose branqueada) e as técnicas de casting e eletrofiação, com o intuito de avaliar sua aplicação em materiais curativos. As análises de DRX evidenciaram que o ácido trifluoroacético (TFA) converteu a estrutura semicristalina da celulose e das blendas em uma matriz majoritariamente amorfa, com fração cristalina do alomorfo tipo II. As análises de FTIR confirmaram a completa hidrólise do intermediário formado no processamento da celulose e indicou que a regeneração das blendas depende do teor de PVA. A termogravimetria mostrou redução da estabilidade térmica das blendas em relação aos polímeros puros constituintes, e os dados de intumescimento revelaram relação direta entre teor de PVA e absorção de água. A capacidade de movimentação de fluídos das blendas variou de 1,66 a 10,9 g 10 cm⁻² 24h⁻¹, abrangendo valores adequados para curativos destinados a feridas exsudativas. As micrografias das fibras eletrofiadas demonstraram que seus diâmetros dependem da composição e da fonte de celulose, enquanto as propriedades físico-químicas dos materiais eletrofiados sobre papel filtro foram determinadas apenas pela morfologia porosa das fibras interconectadas e pelas propriedades do substrato. Os materiais produzidos se destacaram pela possibilidade de adaptação a diferentes condições de exsudação, com destaque especial às blendas eletrofiadas sobre papel filtro, que foram completamente regeneradas, independente da composição, e apresentaram morfologia favorável à aplicação.

Palavras-chave: Polissacarídeos; Curativos; Biomateriais; *Scaffolds*; Blendas poliméricas.

ABSTRACT

GOUVEIA, Julia Eloisa de Souza. **Production and Characterization of Cellulose/Polyvinyl Alcohol/Chondroitin Sulfate Membranes for Biomedical Applications**. 2026. 106 l. Dissertation (Master's Degree in Chemistry) – Center for Exact Sciences, State University of Londrina, Londrina, 2026.

The development of effective wound dressings requires properties such as accessibility, biodegradability, biocompatibility, and the ability to promote tissue regeneration. In this context, natural polymers, particularly plant-derived cellulose, stand out due to their abundance, renewability, and low cost. This study investigated the production and characterization of cellulose, polyvinyl alcohol (PVA), and chondroitin sulfate (CS) blends, using different cellulose sources (ground filter paper, microcrystalline cellulose and bleached cellulose) and the casting and electrospinning techniques, in order to evaluate its application in healing materials. XRD analyses showed that trifluoroacetic acid (TFA) converted the semicrystalline structure of cellulose and the blends into a predominantly amorphous matrix, with a residual crystalline fraction of the cellulose II allomorph. FTIR confirmed the complete hydrolysis of the intermediate formed during cellulose processing and indicated that blend regeneration depends on PVA content. Thermogravimetry showed a reduction in the thermal stability of the blends in relation to the pure constituent polymers, and swelling data demonstrated a direct relationship between PVA content and water absorption. Fluid-handling capacity of the blends ranged from 1.66 to 10.9 g 10 cm⁻² 24 h⁻¹, covering the ideal range for dressings intended for exudative wounds. SEM micrographs of the electrospun fibers showed that their diameters depend on polymer composition and cellulose source, whereas the physicochemical properties of the materials electrospun on filter paper were determined solely by the porous morphology of the interconnected fibers and the properties of the substrate. The materials produced stood out for the possibility of adaptation to different exudation conditions, with special emphasis on the electrospun blends on filter paper, which were completely regenerated, regardless of the composition, and presented a favorable morphology to the application.

Keywords: Polysaccharides; Wound Dressings; Biomaterials; Scaffolds; Polymer blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura molecular da celulose	15
Figura 2	– Organização estrutural genérica da celulose em escala progressiva.....	15
Figura 3	– Microestruturas cristalinas das celulosas I _α e I _β	16
Figura 4	– Sistemas de ligações de hidrogênio nos alomorfos I _β e II	17
Figura 5	– Transição entre os polimorfos de celulose	19
Figura 6	– Comparação das células unitárias propostas para celulose I _β , II, III ₁ e IV ₁	20
Figura 7	– Representação esquemática de um equipamento clássico de eletrofiação.....	22
Figura 8	– Estrutura do sulfato de condroitina.....	28
Figura 9	– Estrutura do poli(álcool vinílico)	28
Figura 10	– Membranas obtidas por <i>casting</i> da solução de 5% das amostras de celulose em TFA	40
Figura 11	– Difratogramas de raios-X deconvoluídos das amostras de celulose antes da dissolução	42
Figura 12	– (a-c) Difratogramas de raios-X das amostras de celulose antes e após a dissolução em TFA, a 7°C, em diferentes tempos de armazenamento: (a) celulose branqueada (CB), (b) celulose microcristalina (CM), (c) celulose de papel filtro moído (PFM). (d) Difratograma de raios-X deconvoluídos da amostra CB após a dissolução em TFA e 7 dias de armazenamento	44
Figura 13	– (a-c) Espectros de infravermelho das amostras de celulose antes e após a dissolução em TFA, a 7 °C em diferentes tempos de armazenamento: (a) celulose branqueada (CB), (b) celulose microcristalina (CM) e (c) celulose de papel filtro moído (PFM). (d-f) Ampliação da região de 3700–3000 cm ⁻¹ das amostras de celulose, evidenciando o alargamento da banda ν(O—H) após a dissolução em TFA: (d) celulose branqueada (CB), (e) celulose microcristalina (CM) e (f) celulose de papel filtro moído (PFM).....	47
Figura 14	– Rede de ligações de hidrogênio da celulose II.....	49
Figura 15	– Bandas de absorção entre 3600-3000 cm ⁻¹ , referente à banda	

	v(O—H), deconvoluídas dos espectros de infravermelho da amostra CB antes e após a dissolução em TFA e diferentes tempos de armazenamento.....	50
Figura 16	– Região entre 1500-1200 cm ⁻¹ no espectro de infravermelho das amostras de celulose antes e após a dissolução e armazenamento de 10 dias: (a) celulose branqueada (CB), (b) celulose de papel filtro (PF) e (c) celulose microcristalina (CM).....	52
Figura 17	– Blendas de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina em diferentes composições.....	53
Figura 18	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície blendas de celulose/PVA/SC em diferentes composições	54
Figura 19	– (a-b) Difratogramas de raios-X dos materiais de partida: (a) poli(álcool vinílico) (PVA); (b) Sulfato de condroitina (SC). (c–d) Comparação dos difratogramas de raios-X dos materiais de partida e das blendas: (c) Blendas de CB/PVA/SC e (d) Blendas de CM/PVA/SC	55
Figura 20	– (a-b) Espectros de infravermelho das blendas em diferentes composições: (a) Blendas de CB/PVA/SC e (b) Blendas de CM/PVA/SC. (c-d) Ampliação da região de 3700-3000 cm ⁻¹ das amostras, evidenciando a largura à meia altura (FWHM) da banda v(O—H): (c) Blendas de CB/PVA/SC e (d) Blendas de CM/PVA/SC	57
Figura 21	– (a) Curvas de TG e (b) curvas derivadas (dTG) da CM; (c) Curvas de TG e (d) curvas derivadas (dTG) da CB.....	59
Figura 22	– Curvas de DSC: (a) celulose branqueada (CB), (b) celulose microcristalina (CM), (c) sulfato de condroitina (SC), (d) poli(álcool vinílico) (PVA), (e) blendas de celulose microcristalina em diferentes composições e (f) blendas de celulose branqueada em diferentes composições.....	64
Figura 23	– Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 10000x das fibras de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofiação: (a-c) Fibras de CB/PVA/SC; (d-f) Fibras de CM/PVA/SC.....	73

Figura 24 – Distribuição de diâmetros de fibras dos materiais de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofiação: (a-c) Fibras de CB/PVA/SC; (d-f) Fibras de CM/PVA/SC	75
Figura 25 – Espectros de infravermelho das fibras de celulose/PVA/SC produzidas por eletrofiação em coletor de alumínio	76
Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do papel filtro utilizado como substrato para eletrofiação, com aumentos de (a) 1000x e (b) 10000x	77
Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 10000x das fibras de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofiação sobre substrato de papel filtro (PF): (a-c) Fibras de CB/PVA/SC; (d-f) Fibras de CM/PVA/SC	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Composição das blendas de CB/PVA/SC e CM/PVA/SC.....	33
Tabela 2	–	Grau de polimerização (GP) e massa molar viscosimétrica média (Mv) das amostras de celulose em diferentes tempos de armazenamento (t) em TFA.....	41
Tabela 3	–	Porcentagem de cristalinidade (%C) dos materiais antes e após a dissolução e tempos de armazenamento	45
Tabela 4	–	Posição dos picos deconvoluídos das ligações inter- e intramoleculares das amostras de celulose antes e após a dissolução em TFA.....	51
Tabela 5	–	Temperatura máxima (T_{max}), temperatura de início (T_{onset}), energias de ativação (E_a), coeficientes de determinação do ajuste linear ao modelo de Coats-Redfern (R^2), variação de entalpia (ΔH^\ddagger), variação de entropia (ΔS^\ddagger), variação de energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger) e constante de taxa de degradação térmica (k) dos polímeros puros e das blendas.....	60
Tabela 6	–	Comparação entre os valores de energia de ativação obtidos teoricamente pela fração de massa e os valores obtidos experimentalmente.....	62
Tabela 7	–	Temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), entalpia de fusão (ΔH) e porcentagem de cristalinidade obtidos das curvas de DSC para o PVA e para as blendas de CB/PVA/SC e CM/PVA/SC.....	65
Tabela 8	–	Porcentagem de intumescimento, PMA (%), WVP, WVT e CMF das blendas compactas	67
Tabela 9	–	Ângulo de contato da água com a superfície das blendas	71
Tabela 10	–	Diâmetros médios de fibras apresentados pelas membranas de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofiação.....	74
Tabela 11	–	Propriedades físico-químicas (porcentagem de intumescimento, perda de massa em água, permeabilidade ao vapor de água, transmissão de vapor de água e capacidade de movimentação de fluido) das membranas de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofiação em substrato de papel filtro.....	78

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo geral	13
2.2	Objetivos específicos	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	Celulose	14
3.1.1	Estrutura.....	14
3.1.2	Polimorfismo	15
3.1.3	Solubilidade.....	20
3.2	Eletrofiação	22
3.2.1	Parâmetros da solução	23
3.2.2	Parâmetros do processo	25
3.2.3	Parâmetros ambientais	26
3.3	Blendas poliméricas	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Materiais e reagentes	30
4.2	Obtenção das amostras de celulose	30
4.3	Preparo das soluções de celulose	30
4.4	Medida da massa molar viscosimétrica média	31
4.5	Difração de raios-X (DRX)	31
4.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (ftir)	32
4.7	Preparo das blendas	33
4.8	Eletrofiação de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina	34
4.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.10	Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)	35
4.11	Ângulo de contato	37

4.12	Porcentagem de intumescimento.....	37
4.13	Perda de massa em água	37
4.14	Permeabilidade ao vapor de água (WVP) e transmissão de vapor de água (WVT).....	38
4.15	Capacidade de movimentação de fluido (CMF).....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Membranas de celulose.....	40
5.2	Medida da massa molar viscosimétrica média.....	41
5.3	Difratogramas de raios-X (DRX) dos membranas de celulose	42
5.4	Espectros de infravermelho dos membranas de celulose	46
5.5	Blendas de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina.....	52
5.6	Difratogramas de raios-X (DRX) das blendas	55
5.7	Espectros de infravermelho das blendas	56
5.8	Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	58
5.9	Porcentagem de intumescimento, PMA (%), WVP, WVT e CMF das blendas produzidas por casting	66
5.10	Ângulo de contato das blendas produzidas por casting.....	70
5.11	Fibras de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofição	71
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
	REFERÊNCIAS	82
	ANEXOS	99
	ANEXO A – Material Suplementar	100

1 INTRODUÇÃO

A pele é o maior órgão do corpo humano, compondo 16% de seu peso total, responsável por atuar como uma barreira protetora para as funções fisiológicas. Fornece proteção contra a perda irregular de sais e água e contra a entrada de partículas estranhas e microrganismos, além de promover absorção de choque, proteção contra a radiação ultravioleta, regulação da temperatura e percepção de estímulos (Venus; Waterman; McNab, 2011). Por isso, quando danificada, é importante o uso de curativos adequados para manter as funções dos tecidos.

As características de um curativo ideal incluem: (a) capacidade de manter a umidade enquanto remove o excesso de exsudato; (b) atóxico e não alergênico; (c) capacidade de proteger o ferimento de outros traumas; (d) possibilidade de ser removido sem causar trauma no ferimento; (e) impermeável para bactérias; (f) isolante térmico; (g) permitir trocas gasosas; (h) ser confortável; (i) não requerer trocas recorrentes; (j) custo-eficiência; e (k) longo tempo de prateleira (Jones; Grey; Harding, 2006).

Devido a esses requerimentos, diversas propriedades físico-químicas são avaliadas na seleção de curativos apropriados para o processo de regeneração de ferimentos, como a capacidade de intumescimento, a taxa de transmissão de vapor de umidade, área específica, resistência mecânica, flexibilidade e permeabilidade (Minsart *et al.*, 2022).

Em vista disso, pesquisadores têm desenvolvido variados curativos baseados em materiais naturais, como proteínas e carboidratos, a fim de aprimorar a cicatrização de ferimentos com materiais acessíveis, renováveis e biocompatíveis (Banaeyan *et al.*, 2023; Joy *et al.*, 2018; Leng *et al.*, 2020; Viveiros *et al.*, 2022). Nesse campo, os polímeros naturais têm características destacáveis. Esses polímeros geralmente exibem biocompatibilidade superior a materiais sintéticos, tornando-se mais adequados para utilização em organismo humano (Akhoy *et al.*, 2023), além de outras características como não toxicidade, atividade antimicrobiana, biodegradabilidade, renovabilidade, baixo custo, não imunogenicidade e fácil excreção do corpo (Gopalan & Anas, 2023).

Nesse contexto, a celulose vegetal mostra-se um polímero promissor devido à sua abundância, biocompatibilidade, renovabilidade, atoxicidade, custo-benefício, força mecânica e resistência química, sendo utilizada em diversos estudos de

desenvolvimento de materiais para curativos. Nessa área, destaca-se também o uso da celulose bacteriana (Dang *et al.*, 2025), por ser produzida naturalmente na forma de membranas, cuja estrutura é composta por fibras de escala nanométrica – morfologia que favorece a proliferação celular. Todavia, embora a celulose bacteriana seja considerada mais vantajosa do que a celulose vegetal para a aplicação em curativos, apresentando propriedades físico-químicas essenciais para a cicatrização, ela tem a limitação de necessitar de um meio de cultura estéril e otimizado, o que desfavorece o custo do processo, além de apresentar desvantagens em relação à disponibilidade e renovabilidade. A celulose vegetal, por sua vez, é produzida em larga escala, entretanto possui limitações referentes à sua processabilidade e à sua capacidade filmogênica limitada.

A associação da celulose vegetal com outros polímeros permite superar limitações mecânicas e funcionais, abrindo caminho para curativos com propriedades otimizadas. Estudos recentes propuseram a produção de curativos baseados em blendas de celulose com outros polímeros, dentre eles a quitosana (Barjasteh *et al.*, 2023; Dai *et al.*, 2025; Xu *et al.*, 2022), colágeno (Li *et al.*, 2025; Tudoroiu *et al.*, 2023), poli(ácido láctico) (Madani *et al.*, 2025; Wang *et al.*, 2025), gelatina (Madani *et al.*, 2025), alginato (Ding *et al.*, 2023), poli(álcool vinílico) (Ding *et al.*, 2023; Song *et al.*, 2024) e sulfato de condroitina (Brisola *et al.*, 2025).

Entre os materiais com potencial para produção de blendas com a celulose, o sulfato de condroitina e o poli(álcool vinílico) (PVA) se destacam. O sulfato de condroitina é um polissacarídeo natural presente na matriz extracelular da cartilagem, com reconhecida biocompatibilidade, efeitos anti-inflamatórios e capacidade de modular a atividade celular (Junqueira & Carneiro, 2004; Zhou *et al.*, 2017). Já o PVA é um polímero sintético biodegradável, que forma membranas transparentes e resistentes devido à abundância de grupos hidroxila capazes de estabelecer ligações de hidrogênio (De Prisco *et al.*, 2002). A combinação desses componentes com a celulose pode resultar em blendas com maior estabilidade, propriedades mecânicas aprimoradas e desempenho superior em aplicações biomédicas (Guo *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2021; Sadeghi, Pezeshki-Modaress & Zandi, 2018).

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar os efeitos do solvente ácido trifluoroacético na estrutura física, cristalinidade e massa molar viscosimétrica da celulose obtida de diferentes fontes vegetais, além de avaliar as propriedades físico-químicas de blendas de celulose, poli(álcool vinílico) e sulfato de condroitina obtidas

por *casting* e por eletrofiação, em função da composição e da celulose utilizada.

O presente trabalho contribui para a área de biomateriais produzidos por *casting* e eletrofiação ao demonstrar uma estratégia eficiente para o processamento de sistemas à base de celulose por meio da formação de blendas poliméricas contendo álcool polivinílico (PVA) e sulfato de condroitina, utilizando TFA como meio de solubilização. Dessa forma, o estudo avança no entendimento das relações entre processamento, estrutura e propriedades em sistemas celulósicos, além de propor um material com potencial aplicação biomédica, combinando suporte estrutural e funcionalidade, com desempenho ajustável.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir membranas de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina por *casting* e por eletrofiação e avaliar suas propriedades físico-químicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar os efeitos do ácido trifluoroacético na estrutura da celulose em função do tempo de armazenamento da solução;
- Caracterizar os polímeros puros e as blendas por viscosimetria, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar as propriedades físico-químicas (intumescimento, perda de massa em água, transmissão de vapor de água, permeabilidade ao vapor de água e capacidade de movimentação de fluídos) e térmicas das blendas obtidas por *casting*, em função da composição e da celulose utilizada.
- Avaliar as condições de eletrofiação para obtenção de fibras adequadas para aplicação como curativo;
- Caracterizar as fibras eletrofiadas em coletor metálico por microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar as propriedades morfológicas e físico-químicas (intumescimento, perda de massa em água, transmissão de vapor de água, permeabilidade ao vapor de água e capacidade de movimentação de fluídos) das fibras eletrofiadas em papel filtro.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CELULOSE

A celulose constitui a maior fonte polimérica renovável disponível mundialmente. Segundo a Indústria Brasileira de Árvores (Ibá, 2025), a produção de celulose no Brasil atingiu um recorde de 25,5 milhões de toneladas em 2024, representando um aumento de 5,2% em relação ao ano anterior.

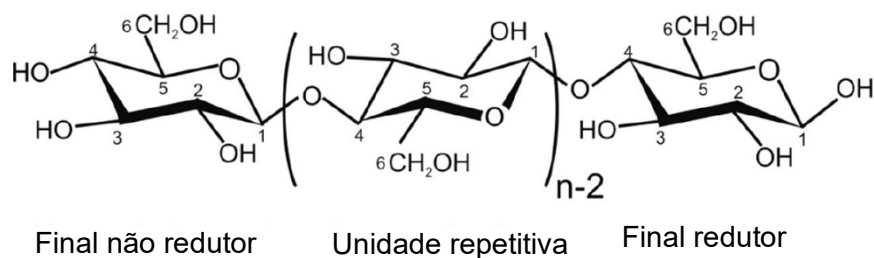
A celulose representa pelo menos um terço da composição das plantas superiores. Na madeira seca, ela constitui 40-60% de seu peso, enquanto no algodão cru essa proporção ultrapassa 90%, chegando a 99,9% no algodão purificado (Gilbert & Kadla, 1998; Kamide, 2005; Zugenmaier, 2008).

Apesar da biossíntese de celulose ser mais conhecida em plantas, ela também ocorre em bactérias, fungos, algas e animais, tanto por fixação de dióxido de carbono, quanto a partir de substratos orgânicos consumidos por organismos heterotróficos (Nobles Jr. & Brown Jr., 2007; Marchessault & Sudararajan, 1983; Zugenmaier, 2008).

3.1.1 Estrutura

A estrutura da celulose consiste em unidades de glicose unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4)-glicosídicas. Esta ligação cria um ângulo de 180° em torno do eixo da cadeia de celulose em cada unidade de glicose anidra. A unidade de glicose anidra assume a forma de um anel D-glucopiranose em uma configuração de cadeia 4C1, que é uma conformação de menor energia. Na extremidade redutora, a unidade de glicose terminal possui um carbono anomérico (C1) livre e, na extremidade não redutora, a unidade de glicose terminal tem um OH livre no C4 (Figura 1) (Heinze; Seoud; Koschella, 2018; Zugenmaier, 2008).

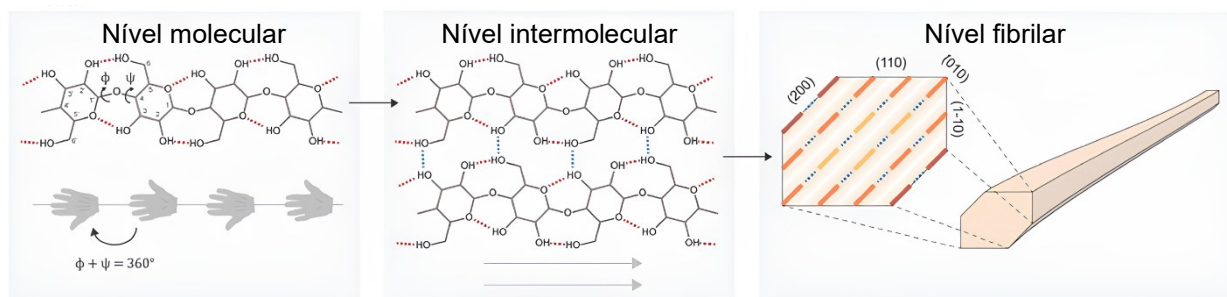
Figura 1 – Estrutura molecular da celulose. Fonte: French, 2017.



Os ângulos de torção assumidos pela ligação glicosídica são rigidamente limitados, resultando em uma molécula planar com forma de bastão (Nishiyama *et al.*, 2010). Por conseguinte, a estrutura da celulose consiste majoritariamente em microfibrilas (Figura 2), e essas são organizadas em uma estrutura com regiões distintas de ordem cristalina e amorfa (Thomas *et al.*, 2011). Em virtude de seus pequenos diâmetros, as fibrilas de celulose demonstram uma notável flexibilidade (Yang *et al.*, 2021).

Figura 2 – Organização estrutural genérica da celulose em escala progressiva.

Fonte: Wohler *et al.*, 2022.



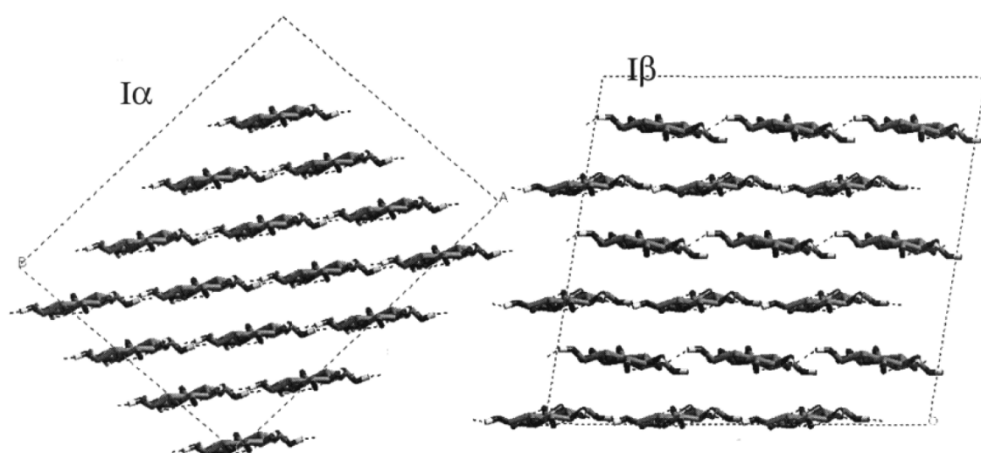
3.1.2 Polimorfismo

A celulose exibe uma complexidade estrutural que se manifesta através de seus alomorfos, ou seja, suas diferentes formas cristalinas. Esta apresenta quatro alomorfos principais, designadamente celulosas I, II, III e IV, dos quais a celulose de ocorrência natural trata-se da celulose I (Aulin *et al.*, 2009; Thomas *et al.*, 2011).

A análise espectroscópica das formas nativas de celulose sugere uma subdivisão dentro do alomorfo I, identificando duas formas cristalinas distintas: celulose I_α e I_β (Figura 3) (Atalla & Vanderhart, 1984). Estudos espectroscópicos mostram que a celulose I_α – tricíclica, é predominante em algas verdes e bactérias,

enquanto a celulose I_β – monocíclica, é predominante em espécies vegetais e em tunicados (Belton *et al.*, 1989; Horii; Hirai; Kitamaru, 1987; Sugiyama; Persson; Chanzy, 1991). A celulose I_α pode ser convertida em celulose I_β através do processo de *annealing* (Horii *et al.*, 1987) – tratamento térmico que envolve o aquecimento do material a certa temperatura e, posteriormente, seu resfriamento, a fim de alterar suas propriedades. Além disso, a conversão da celulose I_α para I_β pode ser obtida por ultrassonicação (Briois *et al.*, 2013) e por flexão mecânica dos cristais (Chen *et al.*, 2018).

Figura 3 – Microestruturas cristalinas das celulosas I_α e I_β . Fonte: Mazeau & Heux, 2003.



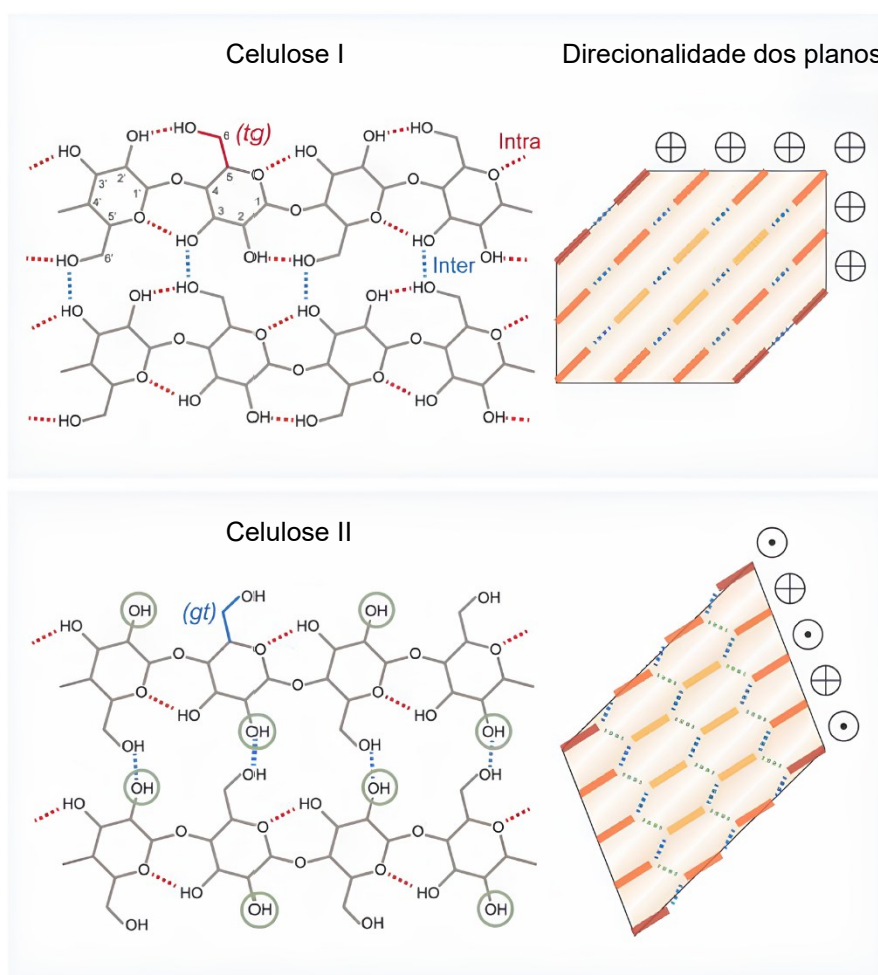
Estudos de difração de raios-X síncroton e difração de nêutrons determinaram o sistema de ligações de hidrogênio dos polimorfos da celulose. Observa-se a formação de dois tipos de rede de ligações de hidrogênio na celulose I_β , denominadas arbitrariamente de A e B, sendo a porcentagem de A, na amostra estudada, de 80% e de B 20%. Ambas as redes apresentam a ligação intramolecular $O(3)H \cdots O(5)$. A rede A da celulose I_β apresenta ligações intramoleculares $O(2)H \cdots O(6)$ e $O(2)H \cdots O(1)$, e ligações intermoleculares $O(6)H \cdots O(3)$ e $O(6)H \cdots O(2)$. A rede B apresenta ligações intramoleculares $O(6)H \cdots O(2)$ e $O(6)H \cdots O(1)$, e ligação intermolecular $O(2)H \cdots O(6)$ (Kovalenko, 2010; Nishiyama; Langan; Chanzy, 2002).

Assim como a celulose I_β , a celulose I_α exibe duas redes de ligações de hidrogênio A e B, entretanto na proporção 55:45, respectivamente. Ambas apresentam as ligações intramoleculares $O(3)H \cdots O(5)$ e $O(3)H \cdots O(1)$. A rede A exibe as ligações intramoleculares $O(2)H \cdots O(6)$ e $O(2)H \cdots O(3)$, e as ligações

intermoleculares $O(6)H \cdots O(3)$ e $O(6)H \cdots O(2)$. A rede B, por sua vez, as ligações intramoleculares $O(6)H \cdots O(1)$, $O(6)H \cdots O(2)$ e $O(2)H \cdots O(3)$, e a ligação intermolecular $O(2)H \cdots O(6)$ (Kovalenko, 2010; Nishiyama *et al.*, 2003).

A mercerização e regeneração da celulose nativa forma celulose II (Kolpak; Weih; Blackwell, 1978). Assim como a celulose I_β , a celulose II tem célula unitária monocíclica (grupo espacial $P2_1$). A maior diferença entre esses polimorfos é o arranjo antiparalelo da celulose II em detrimento do arranjo paralelo da celulose I_β (Figura 4) (Kovalenko, 2010).

Figura 4 – Sistema de ligações de hidrogênio nos alomorfos I_β e II. Fonte: Wohler *et al.*, 2022.



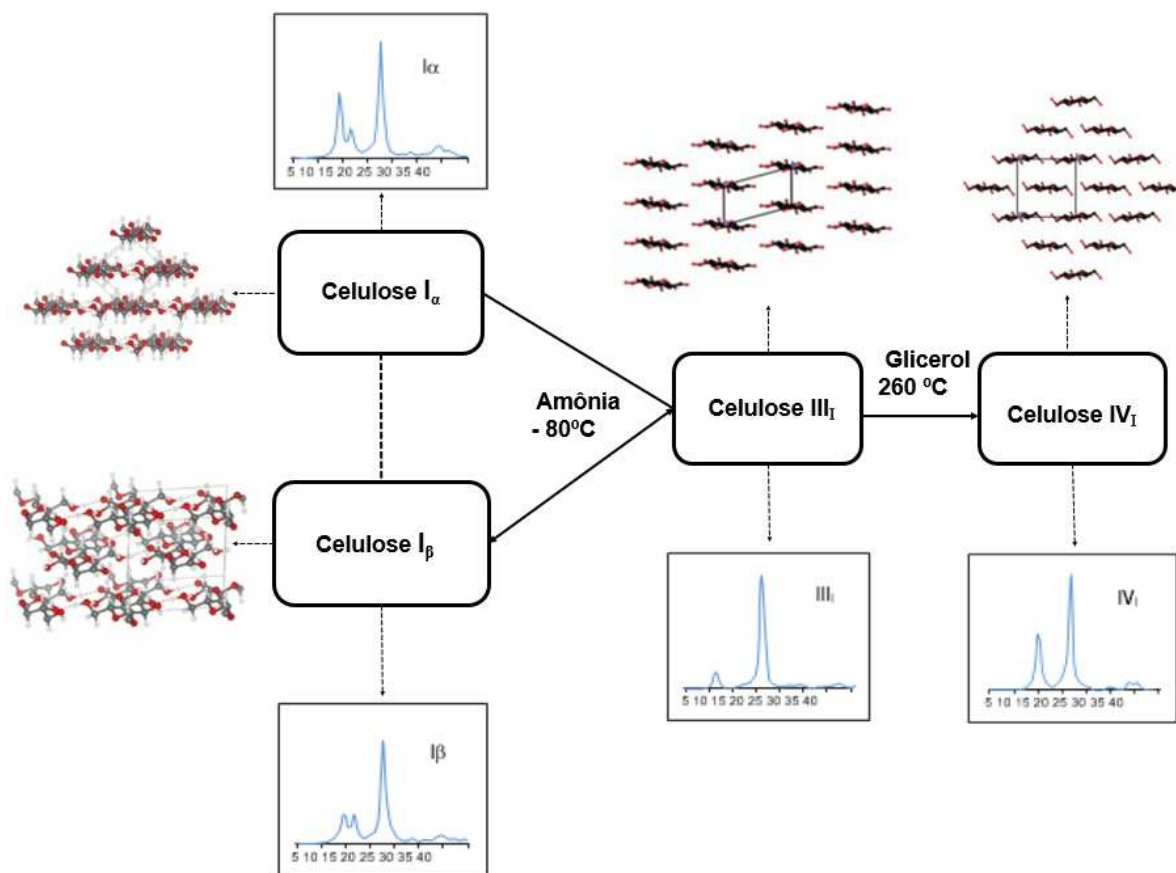
A celulose II possui em sua estrutura ligações intramoleculares $O(3)H \cdots O(5)$ e $O(3)H \cdots O(6)$, e ligações intermoleculares $O(2)H \cdots O(6)$ e $O(6)H \cdots O(2)$. Além dessas, também apresenta ligações intercadas $O(6o)H \cdots O(6c)$, $O(6o)H \cdots O(3c)$,

O(6o)H \cdots O(5c) e O(2c)H \cdots O(2). Nas interações da celulose II, a notação utilizada com letras minúsculas (como em O(6c)) indicam que o átomo pertence a uma cadeia equivalente gerada por simetria na estrutura cristalina. Essa notação permite identificar se a ligação de hidrogênio ocorre na mesma cadeia ou entre cadeias diferentes. Apesar das ligações observadas na celulose II serem fracas em relação às observadas nos polimorfos tratados anteriormente, a quantidade e uniformidade de distribuição dessas ligações contribuem para a estabilidade desse polimorfo (Kovalenko, 2010; Langan; Nishiyama; Chanzy, 1999; 2001). Isto explica a viabilidade da conversão de celulose I em celulose II, em detrimento do inverso (Sarko e Muggli, 1974). Entretanto, a estrutura da celulose I, de maior energia que a estrutura da celulose II, é favorecida cineticamente na biossíntese em comparação à rota de dobramento de cadeias antiparalelas que levaria à celulose II (Sarko; Southwick; Hayashi, 1976).

As celulosas I e II são convertidas em celulose III a partir do tratamento com amônia ou aminas – formando celulose III_I e celulose III_{II}, respectivamente. A estrutura da celulose III_I tem uma célula unitária monoclínica de cadeia única com uma unidade assimétrica contendo apenas um resíduo de glicose e com o grupo hidroximetil na conformação gt. Assim como na celulose II, o alomorfo III_I possui em sua estrutura ligações de hidrogênio intramoleculares O(3)H \cdots O(5) e O(3)H \cdots O(6), e as ligações intermoleculares consistem na alternância entre O(2)H \cdots O(6) e O(6)H \cdots O(2) entre as cadeias. Na celulose III_I, entretanto, as cadeias são paralelas, enquanto na celulose II são antiparalelas (Wada *et al.*, 2001; Wada; Heux; Sugiyama, 2004; Wertz; Bédué; Mercier, 2010).

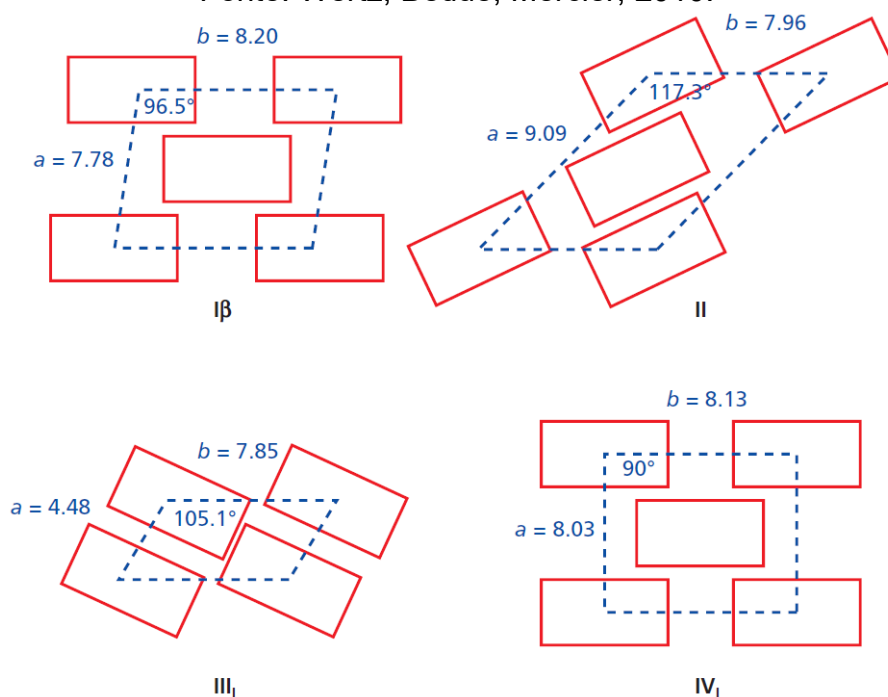
As celulosas IV_I e IV_{II} podem ser obtidas pelo tratamento das celulosas III_I e III_{II} em glicerol a 260 °C (Wada; Heux; Sugiyama, 2004; Wertz; Bédué; Mercier, 2010). As demais conversões entre os alomorfos estão esquematizadas na Figura 5.

Figura 5 – Transição entre os polimorfos de celulose.



A estrutura denominada como celulose IV_I é análoga à celulose I_β, porém lateralmente desordenada e contendo cristalitos menores (Wada; Heux; Sugiyama, 2004). As células unitárias propostas para alguns dos alomorfos citados são comparadas na Figura 6.

Figura 6 – Comparação das células unitárias propostas para celulose I β , II, III $_1$ e IV $_1$.
Fonte: Wertz; Bédoué; Mercier, 2010.



3.1.3 Solubilidade

Diversas aplicações da celulose envolvem sua dissolução – o que é um desafio, considerando as limitações dos solventes comuns nesse quesito (Medronho *et al.*, 2012). A celulose não é solúvel em água e em solventes orgânicos apolares. Todavia, é solúvel em diversos solventes que não possuem similaridades explícitas (Lindman; Karlström; Stigsson, 2010).

A insolubilidade da celulose é constantemente referida às suas fortes ligações de hidrogênio – o solvente deve ser capaz de quebrá-las e o único critério pelo qual isso é possível é que as novas ligações formadas sejam mais estáveis que as ligações polímero-polímero (Pinkert; Marsh; Pang, 2010). No entanto, essa perspectiva não abrange as complexidades envolvidas na dissolução da celulose e, nesse sentido, deve-se ressaltar outras características de sua estrutura complexa para que os mecanismos de dissolução sejam compreendidos (Medronho *et al.*, 2012).

A estrutura da celulose apresenta domínios hidrofílicos e hidrofóbicos. A rigidez conformacional da cadeia impede a livre rotação dos grupos, pela qual a interação com o solvente é condicionada, contribuindo assim para as dificuldades de dissolução desse polímero (Biermann *et al.*, 2001; Medronho & Lindman, 2015).

Os solventes de celulose podem ser classificados como derivatizantes e não

derivatizantes. Solventes não derivatizantes dissolvem o polímero apenas por meio de interações intermoleculares. Os solventes derivatizantes, por outro lado, envolvem a dissolução combinada com a formação de derivados instáveis, como éteres, ésteres ou acetais. Esses derivados se regeneram em celulose após alteração do meio (Heinze & Koschella, 2005; Pinkert; Marsh; Pang, 2010).

Dentre os solventes utilizados para dissolver a celulose estão os solventes derivatizantes ácidos, como ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido trifluoroacético (Han; Seo, 2021; Huang *et al.*, 2024; Su *et al.*, 2022), organometálicos como o cuen, cuoxam e cadoxen (Zaccaron *et al.*, 2022), os não derivatizantes eutéticos profundos, como cloreto de colina e ureia, cloreto de colina e glicerol, e cloreto de colina e ácido oxálico (Liu *et al.*, 2021; Wu *et al.*, 2021), líquidos iônicos (Liu *et al.*, 2022; Love *et al.*, 2022), hidróxido de sódio/ureia (NaOH/ureia) (Chen *et al.*, 2023; Han; Seo, 2021; Huang *et al.*, 2022; Huang *et al.*, 2024; Ke; Wang; Xu, 2024; Liu *et al.*, 2020), dimetilsulfóxido (DMSO) (Gao *et al.*, 2021; Mi *et al.*, 2016), dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl) (Ma *et al.*, 2024; Saedi *et al.*, 2023; Zheng *et al.*, 2023), além de misturas desses solventes (Keppeler *et al.*, 2023; Kikuchi *et al.*, 2024).

A solubilidade da celulose em pHs extremos é atribuída à ionização dos grupos hidroxila, tendo em vista que a presença de contra-íons aumenta a entropia translacional de mistura (Alves *et al.*, 2015; Medronho & Lindman, 2014). Assim, em meio ácido, a celulose atua como uma base e, em meio alcalino, a celulose atua como um ácido (Turbak *et al.*, 1977). Em solventes ácidos, a dissolução da celulose é cineticamente favorecida devido à penetração e difusão dos prótons nas regiões compactas do polímero (Alves *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2006).

O ácido trifluoroacético (TFA), um dos ácidos utilizados para dissolver a celulose, é um solvente volátil – ponto de ebulição: 73°C, derivatizante, que pode ser removido da solução por evaporação. A forte natureza ácida do TFA leva à quebra parcial das ligações glicosídicas da celulose e à formação de intermediários instáveis (trifluoroacetato de celulose), que são hidrolisados durante a regeneração (Lide, 2005; Morrison; Stewart, 1998; Zhang *et al.*, 2018). Devido a essas características, é indispensável o estudo dos efeitos do solvente na estrutura do polímero, a fim de avaliar sua adequação à aplicação de interesse. Em razão da sua volatilidade e capacidade de dissolver biopolímeros (Refate *et al.*, 2023; Rostami *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2018; Žur-Pińska *et al.*, 2023), o TFA é um dos solventes utilizados no processo de eletrofiação.

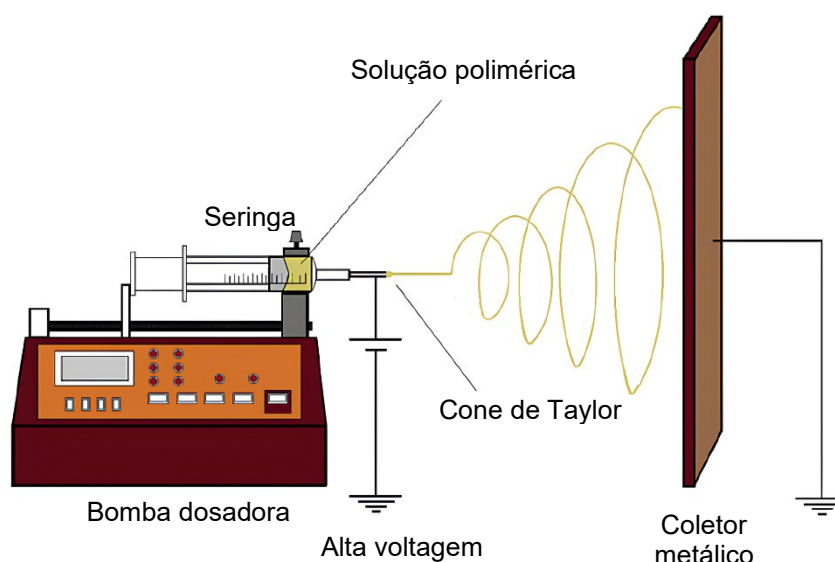
3.2 ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação se destaca como uma técnica promissora e crescente na produção de materiais poliméricos para regeneração da pele, devido à capacidade de produzir fibras em escala nanométrica. Fibras eletrofiadas possuem propriedades atrativas para cicatrização de ferimentos, como alta área superficial, flexibilidade e elevada porosidade (Abutaleb *et al.*, 2021; Akhouy *et al.*, 2023), além de uma topografia superficial, densidade e estrutura tridimensional adequadas para a produção de um substrato para cicatrização de ferimentos (Mirbagheri *et al.*, 2023). Em razão dessas características, as nanofibras poliméricas se destacam por serem capazes de mimetizar as propriedades físicas, bioquímicas e mecânicas da matriz extracelular, influenciando o crescimento celular (Ramesh *et al.*, 2022).

Um sistema convencional de eletrofiação consiste em uma seringa contendo a solução de fiação, um capilar (por exemplo, uma agulha) acoplado a uma distância definida de um coletor metálico aterrado e uma fonte de alta tensão (Figura 7) (Ding *et al.*, 2019).

Figura 7 – Representação esquemática de um equipamento clássico de eletrofiação.

Fonte: Riazi *et al.*, 2016.



O processo consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre a agulha e o coletor. A solução contida na seringa acumula carga, a gota hemisférica na ponta da agulha é convertida em forma cônica (cone de Taylor) e, quando a repulsão entre

cargas é maior que a tensão superficial da solução, esta começa a ser ejetada na forma de fibras, atingindo o coletor. Diversos parâmetros afetam a formação de fibras e sua morfologia, a saber: parâmetros da solução, do processo e ambientais (He *et al.*, 2021; Islam *et al.*, 2019; Khan *et al.*, 2024; Mercante & Corrêa, 2023).

3.2.1 Parâmetros da solução

Os parâmetros de solução considerados de maior influência na morfologia das fibras eletrofiadas incluem solubilidade, concentração, viscosidade, massa molar do polímero, tensão superficial, o solvente utilizado, sua volatilidade e condutividade (Mercante *et al.*, 2023).

A solubilidade do polímero determina a concentração que se permite obter, e esta, por sua vez, afeta a viscosidade da solução e sua tensão superficial. Supondo-se um fluido escoando através de um capilar; existe um gradiente de velocidade na direção perpendicular ao fluxo, devido ao atrito entre o fluido e as paredes e à troca de momento entre as camadas de fluido. Essa fricção interna, que causa a resistência ao escoamento, é mais pronunciável em sistemas poliméricos, devido ao tamanho das cadeias moleculares e ao enovelamento entre elas (Lucas; Soares; Monteiro, 2001).

O aumento da concentração resulta em um maior emaranhamento das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, em uma maior viscosidade. Da mesma forma, a viscosidade é diretamente proporcional à massa molar do polímero, considerando que cadeias poliméricas maiores sofrem maior emaranhamento (Gu & Wang, 2024; Yan; Kang; Cheng, 2019). É observado que o diâmetro da fibra aumenta com o aumento da concentração. A taxa de aumento do diâmetro da fibra com a concentração é mais considerável em maiores massas molares. Portanto, pode-se adaptar o diâmetro da fibra selecionando adequadamente a massa molar e a concentração do polímero (Ko, 2006).

Outro fator a se considerar é a tensão superficial da solução – a tendência dos líquidos em contrair sua interface. Os líquidos tendem a adotar formas que tornem a sua área superficial mínima na interface líquido/gás – por isso as gotas geralmente são esféricas. Essa tensão surge das interações intermoleculares, que tendem a atrair as moléculas da superfície para o interior da fase. Logo, quanto menor a área superficial, menor a energia livre de Gibbs – ou seja, o líquido tende a reduzir sua área de superfície espontaneamente. Resumidamente, para aumentar a área do líquido,

deve-se executar trabalho no líquido; Enquanto, ao diminuir sua área superficial, o líquido executa trabalho. Na eletrofiação, é executado trabalho elétrico para ejetar a solução pelo capilar, buscando aumentar a área de superfície do líquido com a formação de fibras.

O aumento da tensão superficial da solução leva à formação de *beads* (grânulos), devido à contração do raio do jato. Diminuir a tensão superficial faz com que os *beads* desapareçam gradualmente. (Fong; Chun; Reneker, 1999). Em soluções mais concentradas, a viscosidade aumenta, aumenta-se a interação das cadeias poliméricas com as moléculas de solvente e estas diminuem sua tendência a contrair, devido à tendência do solvente em separar as cadeias enoveladas (Gu & Wang, 2024; Yan; Kang; Cheng, 2019). Logo, em soluções viscosas, é mais improvável a formação de defeitos (*beads*) e fibras com *beads*, visto que a força viscoelástica resiste à rápida mudança de formato. Portanto, aumentar a viscosidade favorece a formação de fibras homogêneas (Fong; Chun; Reneker, 1999).

O solvente tem forte influência no processo de eletrofiação. Sabe-se que o tempo de relaxação das moléculas varia em diferentes soluções e que, quando o tempo de relaxação é curto, as moléculas vão se orientar mais facilmente no jato. Nesse caso, as fibras obtidas serão de menor diâmetro em comparação às soluções em que a molécula tem maior tempo de relaxação (Lu *et al.*, 2006).

Outro importante fator relacionado ao solvente é sua volatilidade. Esta deve ser suficientemente alta para que a maior parte do solvente evapore antes da fibra atingir o coletor, mas não de forma que seque na ponta do capilar, interrompendo o fluxo. Se as fibras se depositam úmidas, podem até mesmo fundir-se e formar um filme devido ao efeito plastificante do solvente residual (Vrieze *et al.*, 2009).

A condutividade da solução também exerce influência na morfologia da fibra, entretanto não há um valor fixo ideal, sendo dependente dos polímeros, do solvente, dos demais parâmetros e da aplicação. Uma solução com boa condutividade se caracteriza por necessitar de uma menor voltagem aplicada para que ocorra uma repulsão de Coulomb suficiente para iniciar o processo de eletrofiação. Em soluções com alta condutividade e aplicação de suficiente voltagem, a formação de fibras com pequeno diâmetro é favorecida, tendo em vista que se aumenta a força de tração em direção à formação do jato. Além disso, soluções com baixa condutividade prejudicam a estabilidade do cone de Taylor (Yu *et al.*, 2012).

3.2.2 Parâmetros do processo

No processo de eletrofiação, a diferença de potencial aplicada, a taxa de fluxo de jato e a distância entre agulha e coletor são os principais parâmetros que interferem na fibra resultante.

A diferença de potencial (ddp) aplicada interfere diretamente na capacidade do sistema produzir fibras. Em equipamentos convencionais, a faixa operacional geral de ddp é de 5 – 35 kV. A princípio, a ddp precisa ser suficientemente alta para superar a tensão superficial da solução e iniciar a ejeção das fibras. Ademais, deve ser capaz de manter o jato contínuo. Observa-se que, com o aumento da tensão aplicada, diminui-se o diâmetro da fibra (Sayed *et al.*, 2023). Em tensões muito altas, entretanto, a taxa na qual a solução é removida da agulha excede a taxa na qual a solução na seringa atinge a agulha, causando jatos instáveis e descontínuos (Deitzel *et al.*, 2001). Estudos que avaliaram a influência da ddp no diâmetro de fibras de PVA verificaram a diminuição de diâmetro com o aumento da ddp: 442,7 nm a 7 kV, 272,8 nm a 10 kV, 232,9 nm a 15 kV e 159,3 nm a 20 kV (Liu *et al.*, 2019).

A taxa de fluxo da solução controla o diâmetro e morfologia das fibras na eletrofiação. Uma baixa taxa de fluxo favorece a homogeneidade das fibras por fornecer mais tempo de alongamento e, além disso, favorece fibras de menor diâmetro por permitir a evaporação do solvente (Polez *et al.*, 2021). Observa-se, de forma análoga, que o diâmetro da fibra aumenta com o aumento da taxa de fluxo de jato, devido ao tempo insuficiente de evaporação do solvente (Sayed *et al.*, 2023).

A distância de trabalho – distância entre a agulha e o coletor – tem um importante papel na evaporação do solvente. Uma certa distância mínima é requerida para que as fibras possam secar antes de atingir o coletor. Além disso, em distâncias muito curtas, as fibras não têm tempo suficiente para se alongarem e, além de úmidas, também ficam emaranhadas (Doshi & Reneker, 1995; Gomes *et al.*, 2007; He *et al.*, 2021). Soni e colaboradores (2025) verificaram que soluções de 15% de PVA, eletrofiadas utilizando ddp de 16kV, vazão de 0,8 mL h⁻¹ e distância de 15 cm entre agulha e coletor, resultaram em fibras homogêneas e livres de *beads*, com diâmetro médio de 276 nm.

3.2.3 Parâmetros ambientais

Os principais fatores ambientais que influenciam na eletrofiação são a temperatura e a umidade. Um dos efeitos da temperatura é na taxa de evaporação do solvente, que diminui com a diminuição da temperatura. Nesse caso, as fibras possuem mais tempo para se alongarem antes de secar e tornam-se mais finas. Outro efeito é na viscosidade da solução: em temperaturas mais altas, as cadeias poliméricas possuem maior liberdade para se movimentar e a viscosidade diminui. Como o alongamento das fibras é opositor às forças viscoelásticas, as fibras resultantes tendem a ser mais finas. Logo, tanto em temperaturas relativamente baixas quanto em temperaturas relativamente altas, as fibras resultantes são mais finas; diâmetros maiores são alcançados em temperaturas intermediárias (Vrieze *et al.*, 2009).

A umidade determina principalmente a evaporação do solvente e a morfologia da superfície das fibras, devido à pressão de vapor da atmosfera. No caso de soluções higroscópicas, a absorção de água da atmosfera é o principal fator determinante na formação de fibras. Em umidades relativas muito altas, a secagem do jato não é permitida e as fibras fundem em um filme úmido no coletor. Também é observado nesse caso que, em umidades moderadamente altas, as fibras tornam-se mais finas por terem mais tempo para se alongarem (Vrieze *et al.*, 2009). Para soluções não higroscópicas, o efeito observado é diferente. Em contato com a superfície da fibra, a água condensa formando gotículas. Após a secagem da fibra, as gotículas deixam poros na superfície da fibra (Megelski *et al.*, 2002). Outra hipótese de mecanismo para formação de poros envolve separação de fases. A instabilidade termodinâmica é a força motriz da separação de fases. Uma das possíveis causas para essa instabilidade é o aumento da presença de não solvente. Nesse caso, a água atua como o não solvente, promovendo a separação de fases e a formação de poros (Casper *et al.*, 2004).

A eletrofiação de celulose pura é desafiadora devido à sua capacidade limitada de formar redes de emaranhamento, devido à massa molar relativamente baixa comparada a outros polímeros utilizados no processo, fator que dificulta a formação de jatos estáveis e fibras contínuas. Nesse contexto, a utilização de blendas poliméricas surge como estratégia para viabilizar a eletrofiação, pois a incorporação de um polímero auxiliar com boa capacidade de formação de fibras, como o poli(álcool

vinílico), aumenta o entrelaçamento de cadeias, ajusta a viscosidade e melhora a estabilidade do jato, favorecendo a formação de fibras homogêneas.

3.3 BLENDA POLIMÉRICAS

Um dos maiores problemas relacionados à eletrofição de polissacarídeos é a baixa eletrofiabilidade do sistema, em razão de suas baixas massas molares em comparação aos polímeros comumente utilizados no processo. Uma das estratégias para aprimorar o processo e possibilitar a eletrofição é a utilização de blendas poliméricas, principalmente quando o polissacarídeo em questão possui baixa massa molar (Perez-Puyana *et al.*, 2025; Syed *et al.*, 2023).

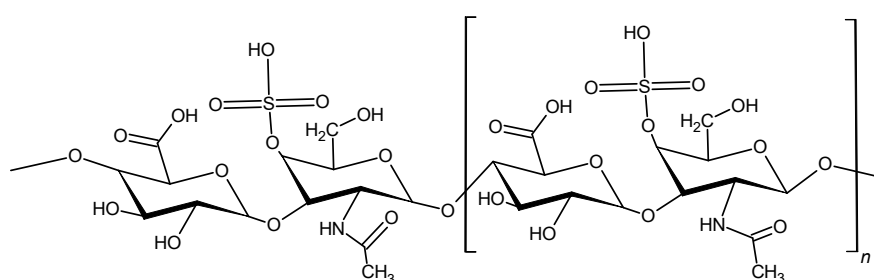
Blendas poliméricas, segundo a IUPAC, são misturas macroscopicamente homogêneas de duas ou mais espécies diferentes de polímeros. Em blendas miscíveis, as cadeias poliméricas são misturadas em nível molecular, ao contrário das blendas imiscíveis, que apresentam morfologia heterogênea em escala micro ou nanométrica (Mishra *et al.*, 2017).

A mistura de componentes poliméricos pode resultar em blendas contendo as propriedades adequadas para a aplicação desejada, geralmente de menor custo que o desenvolvimento de novos polímeros com determinadas propriedades. As características possíveis de adquirir com essas misturas de materiais incluem resistência mecânica, rigidez, tenacidade, resistência química, estabilidade térmica, resistência ao envelhecimento, permeabilidade, transparência e brilho (Groeninckx; Vanneste; Everaert, 2002; Utracki, 2002).

O sulfato de condroitina (Figura 8) é um glicosaminoglicano composto por uma molécula de N-acetil-D-glucosamina e uma molécula de ácido D-glucurônico ligadas por uma ligação $\beta(1\rightarrow3)$. A sulfonação pode ocorrer nos grupos hidroxila nos carbonos 4 (tipo A) ou 6 (tipo C) da molécula N-acetil-D-glucosamina (Popescu *et al.*, 2010). Representa um dos principais componentes da matriz extracelular da cartilagem e, portanto, é biocompatível. Na cartilagem, é responsável por regular o fenótipo das células excretoras de colágeno e glicoproteínas e alterar a atividade metabólica (Junqueira; Carneiro, 2004; Zhou *et al.*, 2017). Em conjunto com outros polímeros, pode formar membranas com propriedades mecânicas robustas, durabilidade e efeitos anti-inflamatórios (Zhou *et al.*, 2017). Por isso, tem sido extensivamente utilizado em aplicações biomédicas, como *scaffolds* e curativos (Bianchi *et al.*, 2024;

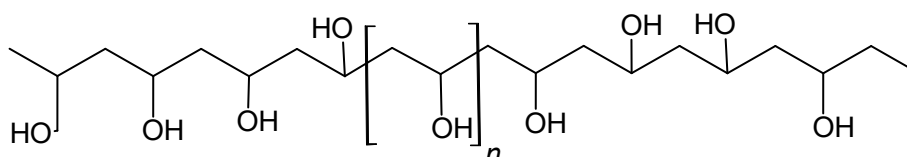
Cao *et al.*, 2024; Guo *et al.*, 2023; Sharma *et al.*, 2022; Soltani *et al.*, 2023; Yahya & Alharbi, 2023; Yang *et al.*, 2024; Yang *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2024).

Figura 8 – Estrutura do sulfato de condroitina.



O poli(álcool vinílico) (PVA – Figura 9) é um polímero sintético biodegradável com excelentes propriedades mecânicas relacionadas à presença de grupos OH e sua capacidade de formar ligações de hidrogênio. Conseqüentemente, o PVA é excepcional na formação de membranas, que apresentam transparência e flexibilidade (De Prisco *et al.*, 2002).

Figura 9 – Estrutura do poli(álcool vinílico).



A adição de poli(álcool vinílico) à eletrofiação de celulose constitui uma estratégia eficiente para superar as limitações associadas à baixa processabilidade da celulose pura. O PVA apresenta elevada capacidade de formação de fibras devido ao alto grau de emaranhamento molecular, contribuindo para o aumento da viscosidade e da coesão da solução, fatores essenciais para a formação de fibras contínuas e homogêneas (Asiri *et al.*, 2021).

Estudos que investigaram o desempenho de nanofibras eletrofiadas de celulose/PVA em aplicações biomédicas apresentaram resultados como boa absorção de fluidos e citocompatibilidade, mostrando potencial em curativos e aplicações de regeneração de tecidos (Ji *et al.*, 2021). Nos últimos anos, a literatura tem investigado

blendas de celulose, PVA e sulfato de condroitina processadas por eletrofiação, empregando TFA como solvente. Esses estudos evidenciam que o tempo de armazenamento da solução exerce influência significativa na morfologia das nanofibras obtidas. Entre os períodos avaliados (1, 7 e 10 dias), o armazenamento por 10 dias mostrou-se o mais adequado para a obtenção de uma morfologia mais uniforme e bem definida (Brisola, 2024). Entretanto, não foi investigada a influência da proporção entre os componentes poliméricos na solução sobre as propriedades físico-químicas das membranas fibrosas com foco em aplicações biomédicas. Além disso, não foi possível destacar as membranas do coletor metálico, o que limitou a caracterização adequada dos materiais obtidos. Dessa forma, torna-se necessário aprofundar o estudo desse sistema, bem como ajustá-lo às exigências da aplicação pretendida.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

A serragem (eucalipto e pinus) foi doada pela Madeireira Caleffi (São João do Ivaí-PR, Brasil). O ácido trifluoroacético (TFA, 99%) foi adquirido da Êxodo Científica. Celulose microcristalina (CM – Synth, China). Papel filtro qualitativo (Adria laboratórios), utilizado para produzir o papel filtro moído (PFM). Ácido acético (99%) e peróxido de hidrogênio (35%) foram adquiridos de Labsynth. Poli(álcool vinílico) (PVA) 325 da Selvol, de viscosidade 30 ± 2 cP e grau de hidrólise de $98,4 \pm 0,4\%$, massa molar média ponderada entre 85000 – 124000 g mol⁻¹. Sulfato de condroitina Extrasul, doado pela empresa Adeste Jaguapitã – PR. Álcool isopropílico (C₃H₈O) 99,8% de pureza adquirido da Qhemis. Papel filtro quantitativo Quanty® JP42 faixa azul de gramatura 80 g m⁻², poros de 8 µm e permeabilidade ao ar de 3 L s⁻¹ m⁻², adquirido da J.Prolab, utilizado como substrato para eletrofiação.

4.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE CELULOSE

Para obtenção da celulose branqueada (CB), a amostra de serragem (30 gramas) foi dispersa em 500 mL de solução de ácido peracético (50% ácido acético, 38% peróxido de hidrogênio e 12% água destilada) a 60 °C sob agitação vigorosa por 24 h. O produto foi lavado até atingir pH entre 5 e 6, seco a 40 °C em estufa (Tecnal, São Paulo, Brasil) por 24 h e moído em um tamanho de partícula <0,3 mm. A amostra de papel filtro moído (PFM) foi obtida pela moagem de papel filtro adquirido comercialmente.

4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CELULOSE

As soluções de celulose em TFA foram preparadas como se segue: inicialmente, as amostras de celulose – celulose branqueada (CB), celulose microcristalina (CM) e papel filtro (PFM), foram dissolvidas em TFA em frascos picnômetros, na concentração de 5% (m/v) em soluções de 15 mL. As soluções foram aquecidas sob agitação em banho-maria a 60 °C por 1 h e, posteriormente, armazenadas em refrigerador a 7 °C por 1 dia, 7 dias e 10 dias. A cada período de

armazenamento, verteu-se 5 mL de solução em placas Petri. O solvente foi completamente evaporado no período de 1 dia e as membranas foram regeneradas com água destilada até pH \approx 6.

4.4 MEDIDA DA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA MÉDIA

A massa molar viscosimétrica média das membranas de celulose foi determinada utilizando um viscosímetro de Ostwald-Fensk (Paragon Scientific Ltd-CFR 150) para obter a viscosidade intrínseca (η), através do método do ponto único (Solomon & Ciuta, 1962).

As amostras de celulose antes da dissolução e as membranas de celulose obtidos após a dissolução foram dissolvidos em uma solução de hidróxido de bis(etilenodiamina)cobre(II) e água (1:1 – v/v), na concentração de 0,005% (m/v). O processo de dissolução ocorreu sob agitação constante à temperatura ambiente, durante 1 hora. Após a dissolução, as soluções foram armazenadas durante o período de 1 dia.

A partir da viscosidade intrínseca medida, calcularam-se o grau de polimerização (GP) e a massa molar viscosimétrica média, de acordo com as Equações 1 e 2 (Yu; Lanot; Mao, 2024).

$$GP^{0,905} = 0,75 \times [\eta] \quad (1)$$

$$M_v = 162 \times GP \quad (2)$$

Em que GP é o grau de polimerização, M_v é a massa molar viscosimétrica média, 162 é a massa molar do monômero e 0,905 e 0,75 são constantes empíricas (Liu *et al.*, 2015).

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A caracterização por difração de raios-X (DRX) foi realizada no Laboratório de Análises por Raios-X (LARX) da Central Multiusuária dos Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina. As análises foram realizadas em um

difratômetro de raios-X PANanalytical X'Pert PRO MPD, com radiação Cu K- α , pela técnica θ - 2θ , geometria Bragg Brentano. A voltagem e a corrente utilizadas foram 40 kV e 30 mA. O intervalo de varredura foi de 2 a 60° com um passo angular de 0,05°. A contagem de tempo por ponto foi 2,0 s. Após as análises, os difratogramas foram submetidos à correção de linha de base e a cristalinidade do polímero foi determinada pela deconvolução dos picos entre os ângulos 2θ de 5 a 30°, utilizando a função Pseudo Voigt, e calculada segundo a Equação 3 (Park *et al.*, 2010).

$$\%C = \frac{A_c}{A_c + A_{am}} \times 100 \quad (3)$$

Onde %C é a fração cristalina, A_c é a área do pico cristalino e A_{am} é a área relacionada ao halo amorfo.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos no Laboratório de Química Prebiótica da Universidade Estadual de Londrina, em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (Shimadzu IR PRESTIGE-21), em uma faixa de espectro de 7812 a 350 cm^{-1} e um laser de hélio-neônio (HeNe) com um sistema óptico de feixe único.

Após as análises, os espectros foram submetidos à correção de linha de base e posteriormente normalizados na faixa de absorvância de 0 a 1. A deconvolução da região 3600-3000 cm^{-1} do espectro das amostras de celulose regeneradas do TFA foi performada para obter 3 bandas relacionadas às ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares (Cichosz; Masek, 2020). O modelo do oscilador harmônico para grupos envolvendo dois átomos (Equação 4) relaciona a frequência da banda, referente ao grupo, à sua força de ligação.

$$\bar{\nu} = \frac{(k/\mu)^{1/2}}{2\pi c} \quad (4)$$

Em que $\bar{\nu}$ é a frequência, k é a constante de força da ligação, μ é a massa reduzida

dos dois átomos e c é a velocidade da luz (Crouch & Ingle Jr., 1988). Dessa forma, um aumento no número de onda indica uma maior força de ligação O—H e uma menor força de interação de hidrogênio entre as cadeias, portanto, é possível analisar a força de ligação das bandas deconvoluídas a partir de seus deslocamentos. A deconvolução da região do espectro localizada entre 3600-3000 cm^{-1} foi realizada utilizando o *software* OriginPro 2018.

4.7 PREPARO DAS BLENDA

Para o preparo das blendas, foram selecionadas as fontes de celulose que obtiveram a maior e a menor massa molar viscosimétrica média nos ensaios de viscosimetria após a dissolução em TFA. As blendas de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina (Cel/PVA/SC) foram preparadas como se segue: inicialmente, os polímeros foram dissolvidos em TFA, nas composições indicadas na Tabela 1, em frascos picnômetros, na concentração de 5% (m/v) em soluções de 10 mL. As soluções foram aquecidas sob agitação em banho-maria a 60 °C por 1 h e, posteriormente, armazenadas em refrigerador a 7 °C por 10 dias. Após o período de armazenamento, verteram-se as soluções em placas Petri. O solvente foi completamente evaporado no período de 1 dia, em temperatura ambiente. As membranas foram lavados com água destilada até $\text{pH} \approx 6$ e, em seguida, imersas em álcool isopropílico durante 1 hora. Finalmente, as membranas foram dispostas em placas petri para evaporação do álcool isopropílico.

Tabela 1 – Composição das blendas de CB/PVA/SC e CM/PVA/SC.

Composição (%)			
Amostra	Celulose Microcristalina	PVA	SC
CM50	50	30	20
CM40	40	40	20
CM30	30	50	20
Amostra	Celulose Branqueada	PVA	SC
CB50	50	30	20
CB40	40	40	20
CB30	30	50	20

O sulfato de condroitina foi mantido em 20% por atuar principalmente como componente bioativo da blenda, conferindo funcionalidade, além de contribuir para

hidrofilicidade (Brisola *et al.*, 2025). Ao fixar o teor de SC e variar apenas os polímeros estruturais, torna-se possível isolar e compreender de forma mais clara a influência da matriz formadora sobre a morfologia e o desempenho do sistema, mantendo constante o nível de funcionalização bioativa pretendido para aplicações biomédicas.

4.8 ELETROFIAÇÃO DE CELULOSE/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)/SULFATO DE CONDROITINA

Fibras de Cel/PVA/SC foram produzidas por eletrofiação utilizando um eletrofiador horizontal modelo E-Spin Tech, composto por fonte de alta tensão, bomba injetora e coletor fixo, acomodados em caixa de madeira com porta de acrílico.

Soluções dos referidos polímeros foram preparadas de acordo com as composições indicadas na Tabela 1, sob agitação em banho-maria a 60°C durante 1 hora e, em seguida, foram armazenadas a 7°C durante 10 dias. O tempo de armazenamento de 10 dias, para o referido sistema, segundo a literatura, resulta em fibras com morfologia mais uniforme e bem definida (Brisola, 2024).

Para a eletrofiação, as soluções foram transferidas para uma seringa de 20 mL, com uma agulha de 0,7 mm de diâmetro acoplada. As condições utilizadas foram: vazão da bomba ajustada para 1 mL h⁻¹, tensão de 15 kV, 8 cm de distância entre agulha e coletor, coletor fixo envolto em papel alumínio, temperatura de 25°C e umidade relativa de 50%. Para as fibras eletrofiadas sobre papel filtro, o substrato, com 7 cm de diâmetro, foi fixado no centro do coletor metálico envolto em papel alumínio.

Para diferenciar os materiais produzidos por eletrofiação dos materiais produzidos por casting, as amostras eletrofiadas foram identificadas como CM50F, CM40F, CM30F, CB50F, CB40F e CB30F, para os materiais eletrofiados sobre papel alumínio, e como CM50PF, CM40PF, CM30PF, CB50PF, CB40PF e CB30PF, para os materiais eletrofiados sobre papel filtro.

4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da Universidade Estadual de Londrina, em um microscópio FEI modelo Quanta 200. Para a análise, as amostras foram recobertas

por uma fina camada de ouro.

4.10 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises termogravimétricas das blendas CB/PVA/SC e CM/PVA/SC foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da Universidade Estadual de Londrina, utilizando o analisador termogravimétrico Shimadzu modelo TGA-50.

Em cadinhos de alumínio, foram adicionados aproximadamente 3 mg de cada amostra, em seguida aquecidas sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) da temperatura ambiente até $800 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Realizou-se o estudo da cinética de degradação a partir do cálculo do grau de conversão (α – Equação 5), em seguida substituindo na equação de Arrhenius (Equação 6), considerando a taxa de aquecimento $\beta = d\alpha/dt$, e integrando a equação para obter $g(\alpha)$ (Equação 7) (Hatakeyama & Quinn, 1999).

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (5)$$

em que m_i é a massa inicial, m_t é a massa no instante a uma temperatura T e m_f é a massa final do experimento.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t) = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

em que $k(t)$ é a constante de velocidade, $f(\alpha)$ é a função que descreve a conversão, E_a é a energia de ativação, A é o fator pré-exponencial, R é a constante dos gases, $\beta = d\alpha/dt$ é a taxa de aquecimento e T a temperatura absoluta.

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (7)$$

Assumiu-se que o mecanismo de degradação segue a cinética de primeira ordem, de

acordo com a Equação 8.

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (8)$$

Os valores de E_a dos eventos de degradação foram determinados utilizando o modelo cinético de Coats-Redfern (CR – Equação 9) (Coats & Redfern, 1964).

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \left(\ln \frac{A * R}{\beta * E_a} \left(1 - \frac{2 * R * T_{max}}{E_a}\right)\right) - \frac{E_a}{R * T} \quad (9)$$

A variação de entalpia foi calculada segundo a Equação 10.

$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (10)$$

Em que T é a temperatura do pico de degradação da curva diferencial de TGA. A variação de entropia foi calculada a partir da Equação 11.

$$\Delta S^\ddagger = 2,303 \log\left(\frac{Ah}{k_B T}\right) \quad (11)$$

Em que h é a constante de Planck e k_B é a constante de Boltzmann. A variação de energia livre de Gibbs foi calculada pela Equação 12.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

A constante da taxa de degradação térmica foi calculada usando a Equação 13.

$$k = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (13)$$

Para as análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), foi utilizado um analisador termogravimétrico simultâneo Netzsch modelo STA 409 PG. As amostras foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Foram realizadas duas varreduras: (a) da temperatura ambiente a 230 °C e (b) da

temperatura ambiente a 130 °C.

4.11 ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato entre a superfície das blendas e água destilada foi medido, na temperatura de 24°C, para avaliar a hidrofiliicidade do material. Gotas de 2 µL foram depositadas na superfície por meio de uma seringa de 100 µL. Imagens das gotas foram registradas para medida dos ângulos de contato. As medidas foram realizadas em triplicata, com medição de dois ângulos para cada gota.

4.12 PORCENTAGEM DE INTUMESCIMENTO

O estudo do intumescimento foi realizado de acordo com Tan *et al.* (2021), em triplicata e temperatura de 25 °C. Os materiais foram cortados em tamanho de 2 cm x 2 cm, secas em estufa a 45 °C por 24 horas e suas massas iniciais foram determinadas. Em seguida, foram imersos em 20 mL de água destilada a 25 °C e retirados após 24 horas. Foram medidas as massas dos materiais úmidos. A porcentagem de intumescimento foi calculada utilizando a Equação 14.

$$\%SW = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100 \quad (14)$$

Onde %SW é a porcentagem de intumescimento, W_f é a massa do material úmido em cada tempo e W_i é a massa do material seco.

4.13 PERDA DE MASSA EM ÁGUA

A perda de massa em água (%PMA) é definida como a massa de material perdida em 24 horas de imersão. Para a análise, as amostras foram cortadas em tamanho de 2 cm x 2 cm, secas em estufa a 45 °C por 24 horas e suas massas iniciais foram determinadas. Em seguida, foram imersas em 20 mL de água destilada a 25 °C e retiradas após 24 horas. Posteriormente, as amostras foram secas novamente em estufa a 45 °C por 24 horas e, em seguida, pesadas. A perda de massa em água foi determinada segundo a Equação 15.

$$\%PMA = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (15)$$

em que m_i é a massa após a primeira secagem e m_f após imersão em água e segunda secagem.

4.14 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (WVP) E TRANSMISSÃO DE VAPOR DE ÁGUA (WVT)

A permeabilidade ao vapor d'água (WVP) foi determinada de acordo com a ASTM-E96-95 (1996). As amostras foram cortadas em círculos de 3 cm de diâmetro e fixadas em células adaptadas contendo 5 g de cloreto de cálcio anidro. O peso inicial dos sistemas foi registrado e eles foram então colocados em um dessecador saturado com cloreto de sódio, com 75% de umidade relativa, em condições estáticas. O peso do sistema foi medido novamente em intervalos de 1 hora até 8 horas, e posteriormente uma vez por dia durante 7 dias. A WVT e a WVP foram calculadas de acordo com as Equações 16 e 17 (García-Hernández *et al.*, 2022; Mukhopadhyaya *et al.*, 2007).

$$WVT = (g/t) * (1/A) \quad (16)$$

$$WVP = (g/t) * \frac{e}{A \times \Delta P} \quad (17)$$

onde g/t é a inclinação do gráfico de ganho de massa (g) em função do tempo (s), A é a área de permeação, e é a espessura da amostra, e ΔP é a diferença de pressão entre o ambiente de cloreto de cálcio e o ambiente de cloreto de sódio, com um valor de 2375,4 Pa (Brisola, 2024).

4.15 CAPACIDADE DE MOVIMENTAÇÃO DE FLUÍDO (CMF)

A capacidade de movimentação de fluido é definida como a soma da absorvência com a taxa de transmissão de vapor de umidade. Para determiná-la, adaptou-se o método da Norma Europeia BS EN 13726-1:2002. As amostras, de peso

conhecido, foram cortadas, dispostas no topo da abertura de uma cápsula adaptada e fixadas com um anel. Adicionou-se 7 mL de solução simulada de fluido exsudato, contendo $0,142 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio e $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cálcio.

As cápsulas foram seladas, pesadas e invertidas verticalmente para que as membranas pudessem entrar em contato com a solução simulada de exsudato – para, posteriormente, levá-las a uma estufa com temperatura ajustada em $37 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa abaixo de 20%, durante 24 horas. Após esse período, as cápsulas foram removidas da incubadora por 30 minutos e pesadas novamente. Os cálculos de taxa de transmissão de vapor (MVTR), absorvência (Abs) e capacidade de movimentação de fluido foram realizados de acordo com as Equações 18, 19 e 20.

$$\text{MVTR} = \frac{x - y}{\text{tempo} \times \text{área da membrana}} \quad (18)$$

$$\text{Abs} = \frac{a - b}{\text{tempo} \times \text{área da membrana}} \quad (19)$$

$$\text{CMF} = \text{MVTR} + \text{Abs} \quad (20)$$

Onde x é o peso total inicial do sistema (cápsula + filme + solução simulada de exsudato); y é o peso total do sistema após 24 horas; a é o peso inicial do filme; e b é o peso do filme após 24 horas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MEMBRANAS DE CELULOSE

Após a dissolução da celulose em ácido trifluoroacético (TFA) e subsequente armazenamento a 7 °C por distintos períodos (1, 7 e 10 dias), membranas de celulose foram produzidos via *casting* (Figura 10). Todas as membranas obtidas, independentemente do tempo de armazenamento, exibiram homogeneidade visual e transparência, sugerindo a ausência de agregações macromoleculares ou fases segregadas macroscopicamente.

Figura 10 – Membranas obtidos por *casting* da solução de 5% das amostras de celulose em TFA.



5.2 MEDIDA DA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA MÉDIA

A avaliação da variação da massa molar é fundamental para elucidar os efeitos do solvente sobre a estrutura polimérica, bem como para determinar a viabilidade de sua aplicação em processos específicos, uma vez que a massa molar influencia diretamente as propriedades físico-químicas e mecânicas do material. Para investigar o impacto do TFA na degradação ou preservação da cadeia celulósica, as massas molares viscosimétricas das amostras foram comparadas antes e após a dissolução, considerando os diferentes tempos de armazenamento (1, 7 e 10 dias) (Tabela 2).

Tabela 2 – Grau de polimerização (GP) e massa molar viscosimétrica média (M_v) das amostras de celulose em diferentes tempos de armazenamento (t) em TFA.

Amostra	t (dias)	GP	M_v (g/mol)
CB	Inicial	523 ± 2	84673 ± 263
	1	108 ± 2	17499 ± 384
	7	105 ± 9	16983 ± 1417
	10	110 ± 4	17846 ± 723
CM	Inicial	141 ± 3	22778 ± 461
	1	37 ± 3	5690 ± 463
	7	35 ± 4	5623 ± 597
	10	36 ± 2	5791 ± 378
PFM	Inicial	766 ± 3	124046 ± 499
	1	91 ± 7	14729 ± 1164
	7	95 ± 3	15430 ± 476
	10	97 ± 11	15766 ± 1872

Como observado na Tabela 2, o material apresentou degradação pronunciada após a dissolução. Entre os períodos de 1 dia e 10 dias, os valores de massa molar viscosimétrica média permaneceram praticamente constantes, indicando que a degradação ocorreu predominantemente nas primeiras 24 horas de exposição ao solvente.

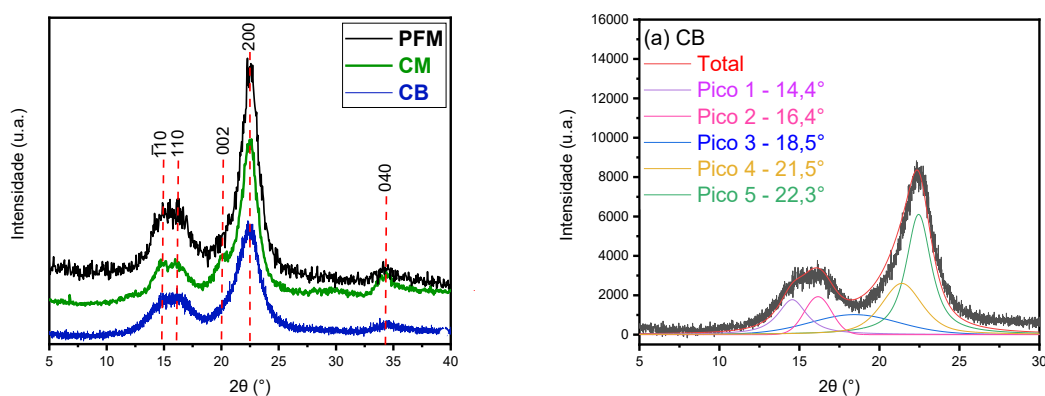
Um dos efeitos adversos da dissolução em pH baixo é a quebra das ligações glicosídicas do polímero, levando à diminuição das cadeias (Medronho *et al.*, 2012). Zhao *et al.* (2007) relataram uma redução no grau de polimerização (GP) de 317,7 para 112,9 após tratamento de línteres de algodão com TFA a 0 °C por 3 horas, enquanto Liebert *et al.* (1994) observaram uma diminuição mais moderada (GP de 176 para 171) em celulose microcristalina exposta a uma mistura de TFA/TFAA (33% v/v) em condições ambientais por 7 horas.

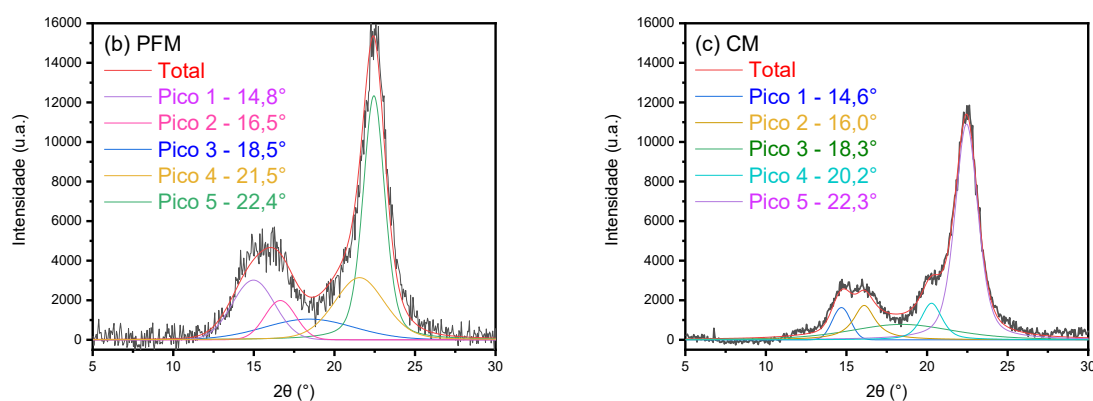
A massa molar exerce influência crítica nas propriedades mecânicas da celulose: amostras com cadeias mais longas apresentam maior resistência à tração e rigidez, características essenciais para aplicações em fibras têxteis e papéis de alta resistência. Por outro lado, cadeias curtas conferem maior flexibilidade e processabilidade, vantajosas para membranas poliméricas, sistemas de liberação controlada de fármacos e formulações cosméticas. Os dados obtidos confirmam que o TFA é um solvente eficaz para a produção de celulose com massa molar controlada, adequado para aplicações que demandam materiais com baixo GP.

5.3 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X (DRX) DAS MEMBRANAS DE CELULOSE

A estrutura supramolecular da celulose é caracterizada por extensas redes de ligações de hidrogênio, que promovem a formação de regiões distintas de cristalinidade e desordem molecular (Klemm *et al.*, 2005). Essa organização hierárquica é claramente evidenciada nos difratogramas de raios-X das amostras não tratadas (Figura 11).

Figura 11 – Difratogramas de raios-X deconvoluídos das amostras de celulose antes da dissolução em TFA.





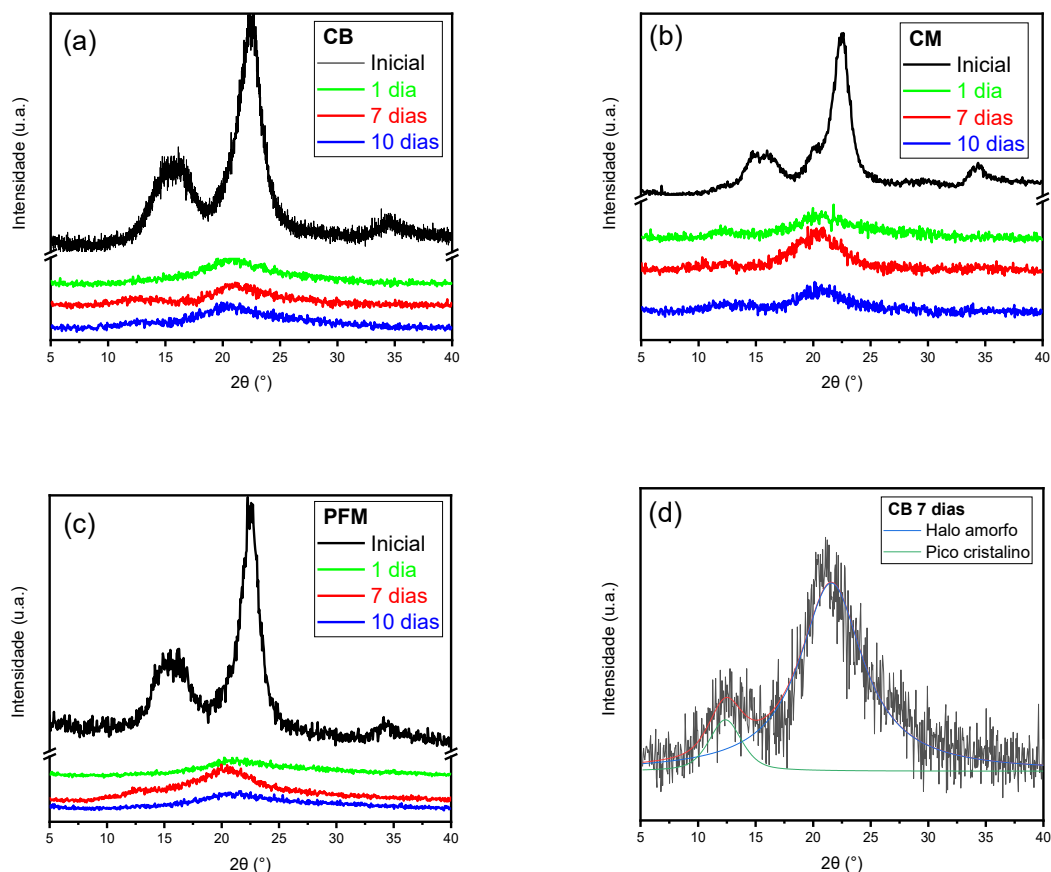
Os principais picos para celulose I β têm índices de Miller (1-10), (110) e (200), localizados aproximadamente em 15°, 16° e 23°, respectivamente (French, 2014).

As regiões cristalinas da celulose, caracterizadas por sua maior estabilidade termodinâmica em comparação com as regiões amorfas, apresentam maior resistência ao processo de dissolução. Considerando a solubilidade como um balanço entre a energia do estado sólido e a energia da solução, a solubilidade diminui proporcionalmente ao aumento da cristalinidade, uma vez que a maior estabilidade do estado sólido cristalino representa uma barreira energética mais elevada para a dissolução (Lindman; Karlström; Stigsson, 2010).

O mecanismo de dissolução da celulose envolve um processo endotérmico no qual o solvente deve primeiramente penetrar a estrutura cristalina, promovendo subsequentemente a ruptura das extensas redes de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (Ramos *et al.*, 2011). Essa etapa de desagregação da estrutura cristalina requer energia para superar as fortes interações moleculares que mantêm a integridade da rede supramolecular

Os efeitos do solvente nas regiões cristalinas da celulose branqueada podem ser observados nos difratogramas de raios-X obtidos após a dissolução (Figura 12).

Figura 12 – (a-c) Difratogramas de raios-X das amostras de celulose antes e após a dissolução em TFA, a 7°C, em diferentes tempos de armazenamento: (a) celulose branqueada (CB), (b) celulose microcristalina (CM), (c) celulose de papel filtro moído (PFM). (d) Difratograma de raios-X deconvoluídos da amostra CB após a dissolução em TFA e 7 dias de armazenamento.



Após o processo de regeneração, observam-se alterações estruturais significativas na celulose, refletidas nos padrões de difração de raios X. O pico correspondente ao plano (200) da celulose I, tradicionalmente localizado em $2\theta \approx 22,8^\circ$, apresenta-se como uma banda larga entre $2\theta \approx 18^\circ$ e 22° , típica da celulose em um estado amorfo. Adicionalmente, as reflexões características da celulose I em $2\theta \approx 14,8^\circ$ e $16,8^\circ$, associadas aos planos (1-10) e (110), respectivamente, coalescem em uma única reflexão ampla centrada em $2\theta \approx 12,6^\circ$. Esta é compatível com a reflexão (1-10) da celulose II, cuja estrutura apresenta picos característicos em $2\theta \approx 12^\circ$ (1-10), 20° (110) e 22° (020), conforme estabelecido por French (2014). Esse deslocamento é indicativo da conversão do alomorfo celulose I para celulose II, a

forma termodinamicamente mais estável após a dissolução e recristalização.

A presença de um ombro ou banda residual em torno de $2\theta \approx 12^\circ$ sugere que parte do material possui regiões com organização intermediária, possivelmente remanescentes parcialmente ordenadas da celulose I ou estruturas em transição para a celulose II. Tais observações indicam que a fração cristalina remanescente sofreu reorganização estrutural durante a regeneração, favorecendo a formação do alomorfo mais estável.

A quantificação da cristalinidade foi realizada por meio de deconvolução dos difratogramas de raios-X das amostras antes e após a regeneração, e os valores obtidos estão sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3 – Porcentagem de cristalinidade (%C) dos materiais antes e após a dissolução e tempos de armazenamento.

Amostra	t (dias)	%C
CB	Inicial	82,9
	1	1,1
	7	10,3
	10	2,9
CM	Inicial	84,1
	1	6,5
	7	4,9
	10	19,0
PFM	Inicial	87,5
	1	1,2
	7	8,0
	10	1,0

Conforme apresentado na Tabela 3, as amostras analisadas exibiram reduções significativas em seu grau de cristalinidade após o tratamento com TFA. Esses resultados demonstram a capacidade do solvente em penetrar e desorganizar as regiões cristalinas, promovendo a ruptura das interações intermoleculares e consequente desestabilização da estrutura ordenada.

Os dados revelaram uma correlação direta entre a magnitude da redução da cristalinidade e a massa molar inicial das amostras. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que cadeias poliméricas mais longas apresentam maior dificuldade de rearranjo conformacional após a desorganização estrutural induzida pelo solvente. O impedimento estérico associado a macromoléculas de alta massa molar limita sua capacidade de reorganização, resultando em uma maior perda de

cristalinidade.

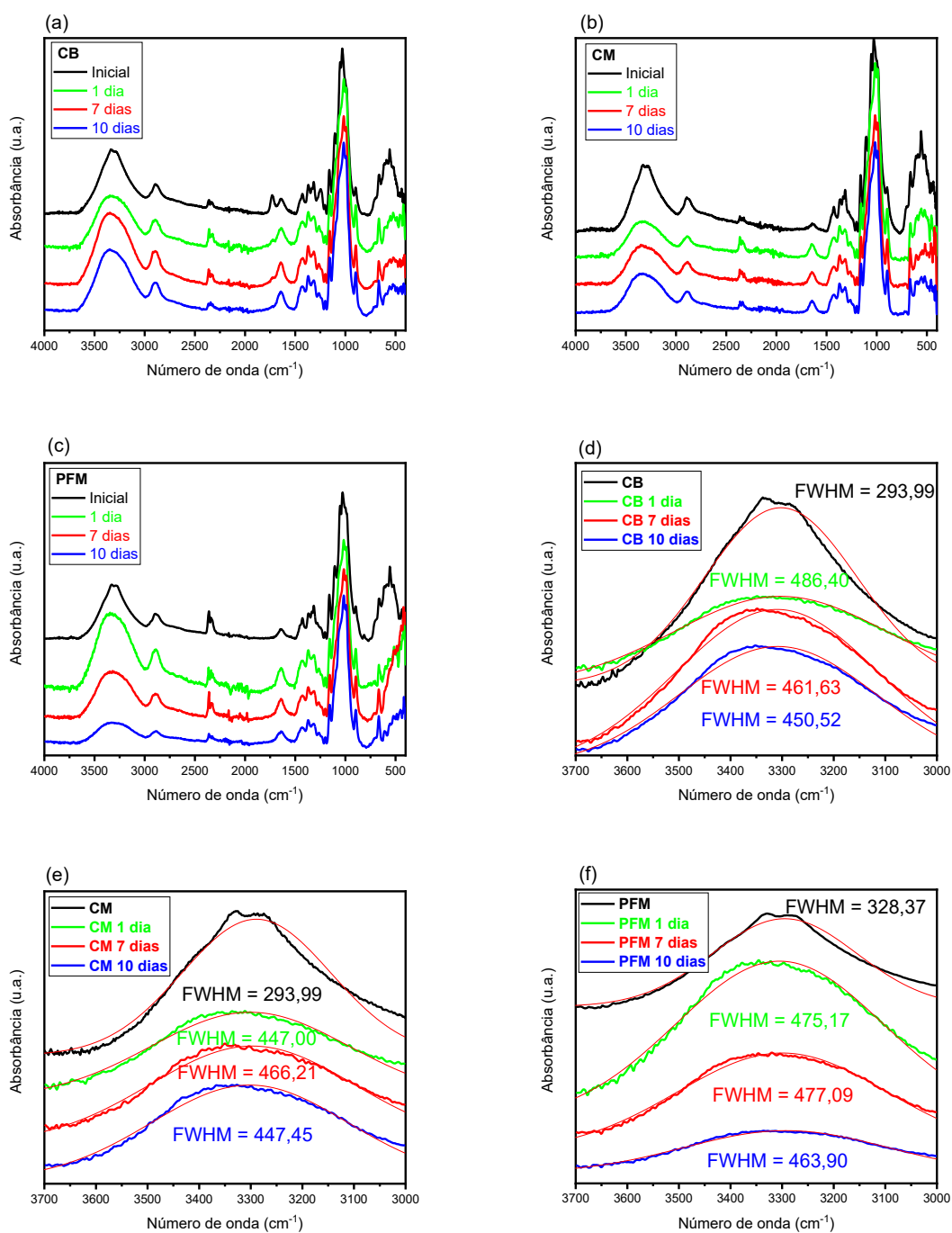
Alta cristalinidade é exigida em aplicações que necessitam de maior resistência mecânica e estabilidade térmica, enquanto a baixa cristalinidade se torna vantajosa quando se necessita de materiais com maior transparência e maior absorção de água. Logo, o TFA é um solvente apto para o processamento da celulose para aplicações como membranas e materiais de uso biomédico.

5.4 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS MEMBRANAS DE CELULOSE

Entre as classes de solventes para celulose, os solventes derivatizantes representam uma categoria importante que atua através da formação de intermediários covalentes instáveis (como ésteres ou acetais), os quais são subsequentemente hidrolisados por modificação do meio reacional (Heinze & Koschella, 2005). O TFA (ácido trifluoroacético), utilizado neste estudo, pertence a esta classe de solventes, onde a protonação dos grupos hidroxila da celulose facilita sua solubilização, seguida por regeneração via hidrólise controlada.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) constitui uma ferramenta analítica essencial para monitorar esse processo, permitindo a identificação de grupos funcionais característicos dos intermediários formados e a confirmação da completa regeneração da celulose. Os espectros de infravermelho das amostras de celulose antes e após a dissolução em TFA estão apresentados no Figura 13.

Figura 13 – (a-c) Espectros de infravermelho das amostras de celulose antes e após a dissolução em TFA, a 7 °C em diferentes tempos de armazenamento: (a) celulose branqueada (CB), (b) celulose microcristalina (CM) e (c) celulose de papel filtro moído (PFM). (d-f) Ampliação da região de 3700–3000 cm^{-1} das amostras de celulose, evidenciando o alargamento da banda $\nu(\text{O—H})$ após a dissolução em TFA: (d) celulose branqueada (CB), (e) celulose microcristalina (CM) e (f) celulose de papel filtro moído (PFM).



Os espectros de infravermelho da celulose revelam bandas características essenciais para caracterização estrutural: a intensa absorção em 3300 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{O—H})$ dos grupos hidroxila envolvidos em redes de ligações de hidrogênio, e a banda em 2885 cm^{-1} , correspondente ao estiramento $\nu(\text{C—H})$ da cadeia glucosídica. A região espectral evidencia ainda a presença de água adsorvida (1634 cm^{-1} , $\delta\text{H}_2\text{O}$), enquanto as bandas entre $1500\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ constituem a "assinatura molecular" da celulose, destacando-se os modos vibracionais em 1370 cm^{-1} [$\delta(\text{O—H})$], 1310 cm^{-1} [$\nu(\text{C—C/C—O})$], 1156 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{C—O—C})$ da ligação glicosídica], 1100 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{C—O—C})$ do anel glucopiranosose da celulose I e celulose II], e 890 cm^{-1} [$\nu(\text{C}_1\text{—H})$], é atribuída às ligações β -glicosídicas entre as unidades de glicose da celulose. Particularmente, a banda em 1729 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), observada apenas na amostra branqueada, indica resíduos de lignina ou grupos carboxílicos, conforme reportado por Vaz Júnior (2016).

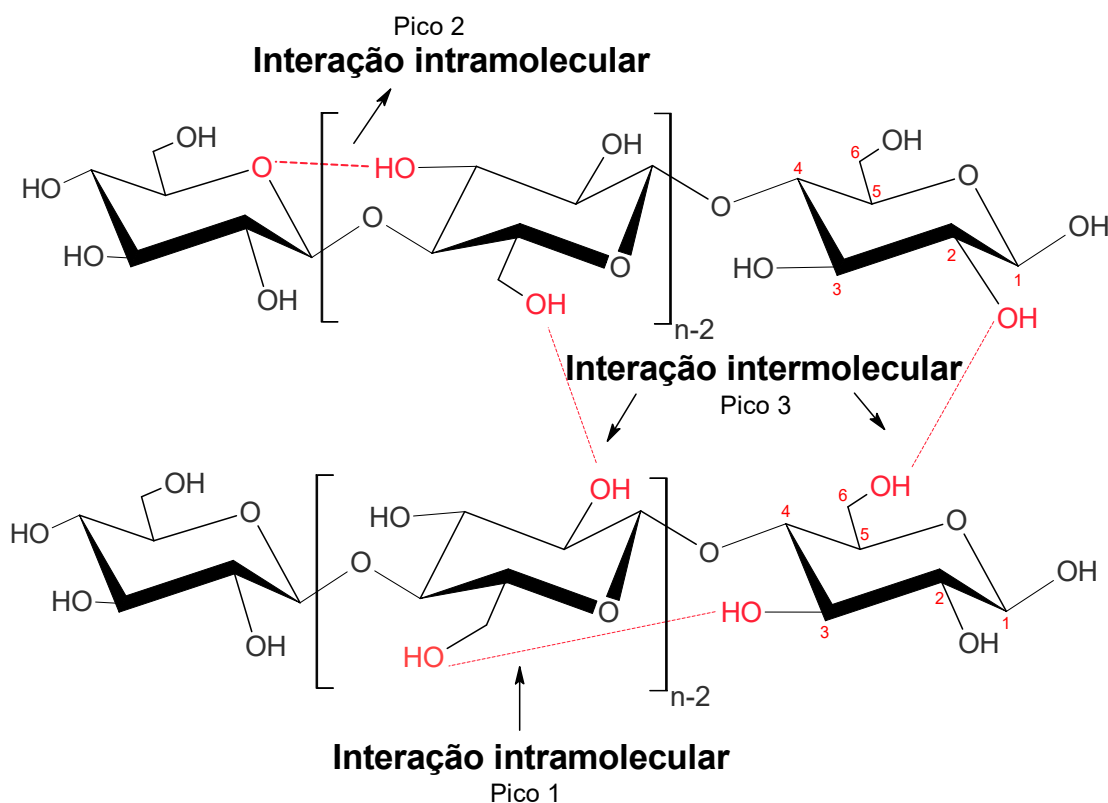
Estudos prévios de Ressonância Magnética Nuclear indicam que a dissolução da celulose em TFA envolve a formação de trifluoroacetato de celulose como intermediário, com substituição predominante no C-6 (Nehls *et al.*, 1994). Os intermediários são removidos pela alteração do meio por adição de um não-solvente, como água ou solução levemente alcalina, no caso de solventes ácidos (Alves *et al.*, 2016). A ausência de uma banda de acetilação em $1730\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ nos espectros de infravermelho das amostras após a dissolução indica a completa regeneração da celulose após a lavagem em água destilada.

Observa-se nos espectros da Figura 13 o alargamento (largura a meia altura: FWHM) e o deslocamento para maiores números de onda da banda em 3300 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{O—H})$ dos grupos hidroxila envolvidos em redes de ligações de hidrogênio, após o processo de dissolução/regeneração. Esse comportamento está de acordo com os dados de DRX, já que em amostras mais amorfas as ligações de hidrogênio são menos intensas, particularmente as ligações intermoleculares.

A fim de obter mais informações sobre a organização e sobre a estrutura supramolecular da celulose, a região do espectro entre $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, associada à formação das ligações de hidrogênio foi analisada. Como observado nos difratogramas de raios-X, a estrutura semicristalina da celulose do tipo I se converteu em uma estrutura predominantemente amorfa, com a fração cristalina sendo do alomorfo tipo II. A principal diferença entre a celulose II e a celulose I_β é o arranjo

antiparalelo da celulose II em detrimento do arranjo paralelo da celulose I β . A celulose II possui em sua estrutura ligações intramoleculares 3OH \cdots O5 e 3OH \cdots O6, e ligações intermoleculares 2OH \cdots O6 e 6OH \cdots O2 (Figura 14). Além dessas, também apresenta ligações intercamadas 6OH \cdots O6, 6OH \cdots O3, 6OH \cdots O5 e 2OH \cdots O2 (Kovalenko, 2010; Langan; Nishiyama; Chanzy, 1999).

Figura 14 – Rede de ligações de hidrogênio da celulose II.

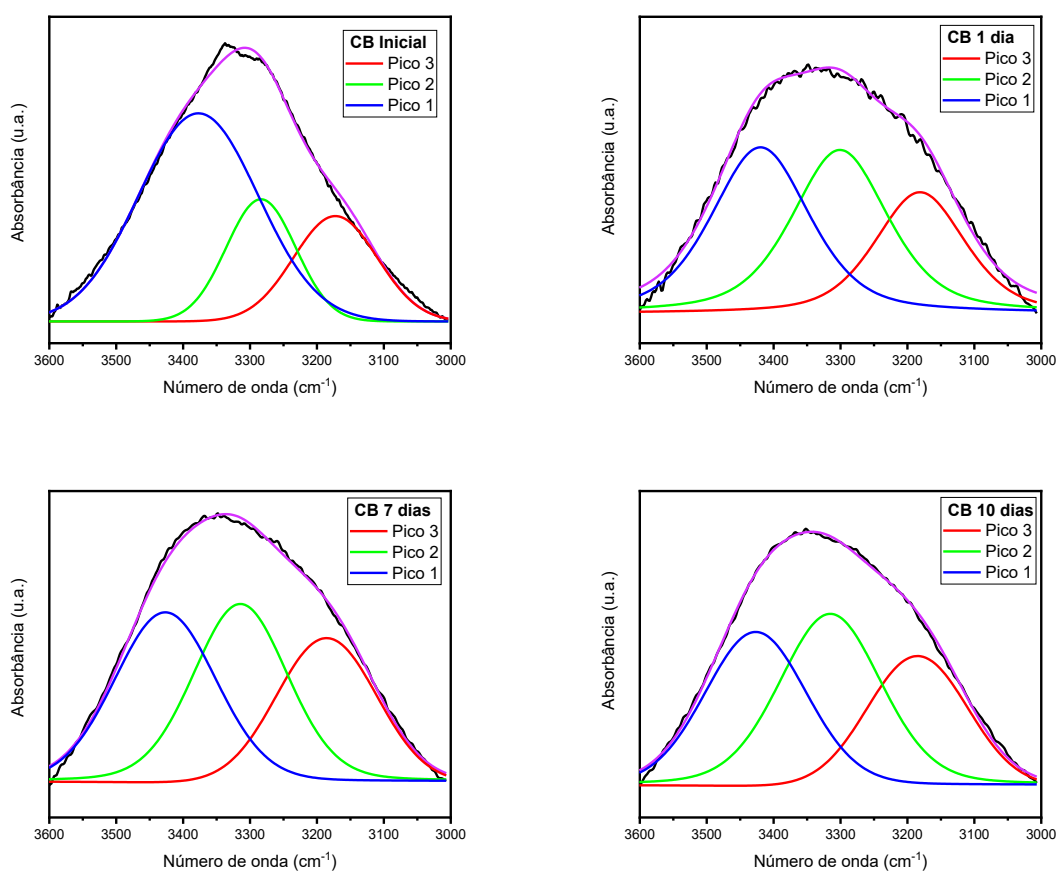


Especificamente, observam-se três regiões distintas associadas às diferentes interações: (i) a faixa de 3455-3410 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento $\nu(\text{O—H})$ da ligação intramolecular 3OH \cdots O6, que conecta os grupos hidroxila nas posições C3 e C6 de unidades de glicose adjacentes; (ii) a região de 3375-3340 cm^{-1} é atribuída à ligação intramolecular 3OH \cdots O5, formada entre o grupo hidroxila em C3 e o oxigênio do anel piranose (O5) na mesma unidade monomérica; e (iii) a banda mais larga em 3310-3230 cm^{-1} reflete a interação intermolecular 6OH \cdots O2', responsável por ligações entre cadeias poliméricas vizinhas através dos grupos hidroxila em C6 e os oxigênios em C3' de moléculas adjacentes (Marchessault & Liang, 1960; Hofstetter; Hinterstoisser; Salmen, 2006; Hishikawa; Togawa; Kondo, 2017; Guo & Altaner, 2018; Langan; Nishiyama; Chanzy, 1999; Schwanniger *et al.*,

2004). As interações intramoleculares ($3\text{OH}\cdots\text{O6}$ e $3\text{OH}\cdots\text{O5}$) conferem estabilidade conformacional às cadeias individuais, enquanto as ligações intermoleculares ($6\text{OH}\cdots\text{O2}'$) são responsáveis pela coesão do sistema cristalino (Kovalenko, 2010; Langan; Nishiyama; Chanzy, 1999).

A observação de ligações de hidrogênio específicas nos espectros de FTIR da celulose II exige operações matemáticas para distinguir entre ligações de hidrogênio intermoleculares $6\text{OH}\cdots\text{O2}'$ (Pico 3) e ligações intramoleculares $3\text{OH}\cdots\text{O5}$ (Pico 2) e $3\text{OH}\cdots\text{O6}$ (Pico 1) (Brisola *et al.*, 2025). A Figura 15 apresenta a deconvolução da banda referente à região de $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ para a amostra CB antes e após a dissolução. Os espectros deconvoluídos das demais amostras estão no Anexo A, Figuras A.3 e A.4.

Figura 15 – Bandas de absorção entre $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, referente à banda $\nu(\text{O—H})$, deconvoluídas dos espectros de infravermelho da amostra CB antes e após a dissolução em TFA e diferentes tempos de armazenamento.



A partir das curvas deconvoluídas no espectro das amostras antes e após a dissolução (Figura 15), é possível determinar a variação da posição dos picos referentes a cada interação de hidrogênio em função do tempo de dissolução (Tabela 4).

Tabela 4 – Posição dos picos deconvoluídos das ligações inter- e intramoleculares das amostras de celulose antes e após a dissolução em TFA.

Amostras	t (dias)	Número de onda (cm ⁻¹)		
		Pico 1	Pico 2	Pico 3
CB	Inicial	3377	3283	3172
	1	3419	3300	3182
	7	3426	3314	3185
	10	3427	3315	3184
CM	Inicial	3368	3279	3175
	1	3418	3324	3218
	7	3436	3337	3208
	10	3458	3361	3207
PFM	Inicial	3370	3284	3172
	1	3410	3300	3181
	7	3409	3320	3187
	10	3405	3309	3188

Em todas as amostras, observa-se o deslocamento dos picos associados às interações inter- e intramoleculares para maiores números de onda. Esse deslocamento indica o aumento da força de ligação O—H, o que desloca os picos para maiores frequências, e enfraquecendo as interações de hidrogênio. Essas alterações podem estar associadas a mudanças na organização estrutural das regiões cristalinas do material (Cichosz & Masek, 2020; Ciolacu, Kovac & Kokol, 2010). No presente estudo, o alongamento das ligações observado em todas as amostras analisadas indica um arranjo molecular menos ordenado, o que está em concordância com os resultados de difração de raios-X (DRX), ambos apontando para uma redução da cristalinidade da celulose após o processo de dissolução.

Outra evidência da redução da cristalinidade obtida pela análise de FTIR pode ser avaliada pela análise das bandas em 1429 cm⁻¹, atribuída à deformação angular de CH₂ no plano, 1334 cm⁻¹, atribuída à deformação angular de O—H no plano, entre 1316-1314 cm⁻¹, relacionada à deformação assimétrica angular fora do plano do grupo CH₂, e a banda localizada em aproximadamente 1250 cm⁻¹, correspondente à deformação angular de C—H no plano, são comumente utilizadas como indicativos

da variação na cristalinidade da celulose (Nelson & O'Connor, 1964). Na Figura 16, observa-se a região de 1500 a 1200 cm^{-1} para as amostras de celulose antes e após a dissolução. Em todos os espectros obtidos após a dissolução, nota-se que essas bandas se tornam menos definidas, mesclando-se e alargando-se. De forma similar, a banda localizada em aproximadamente 1250 cm^{-1} torna-se mais alargada e menos intensa na amostra CB, conforme já descrito por Nelson & O'Connor (1964). Esse comportamento é típico da celulose em estado amorfo, o que está em concordância com os dados obtidos por difração de raios X (DRX) após a dissolução das amostras em TFA.

Figura 16 – Região entre 1500-1200 cm^{-1} no espectro de infravermelho das amostras de celulose antes e após a dissolução e armazenamento de 10 dias: (a) celulose branqueada (CB), (b) celulose de papel filtro (PFM) e (c) celulose microcristalina (CM).

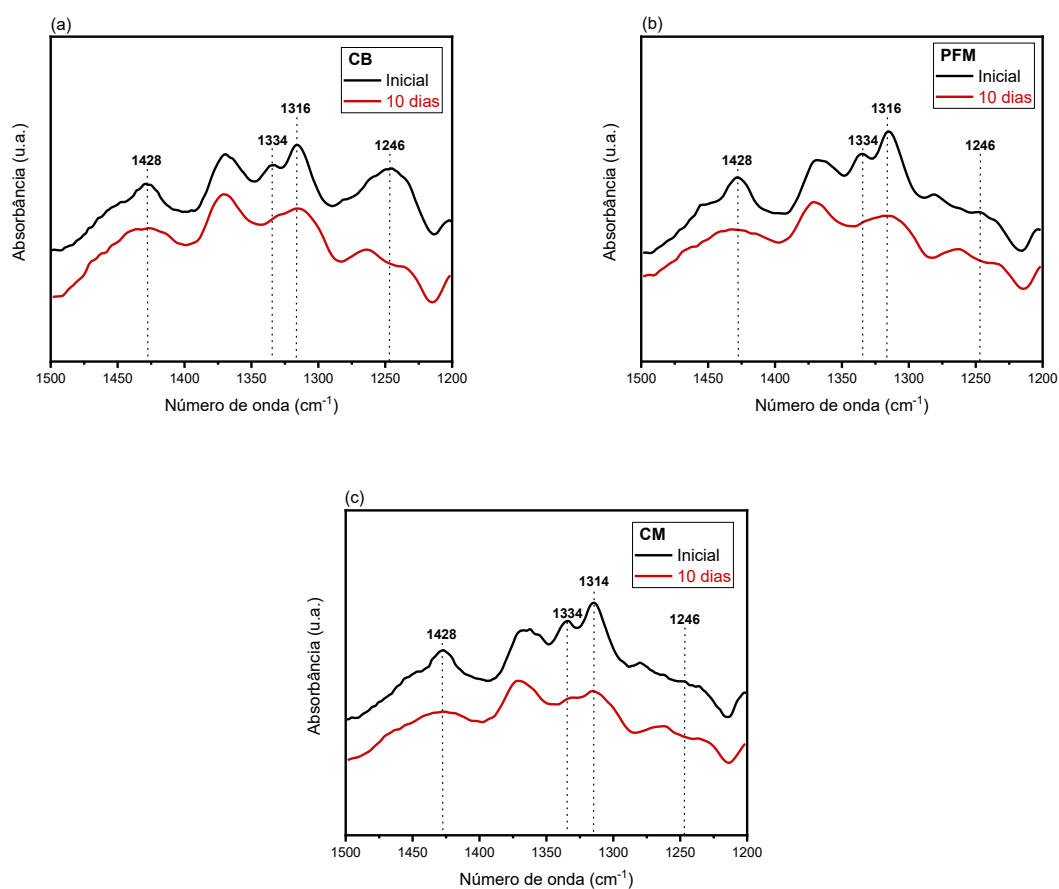
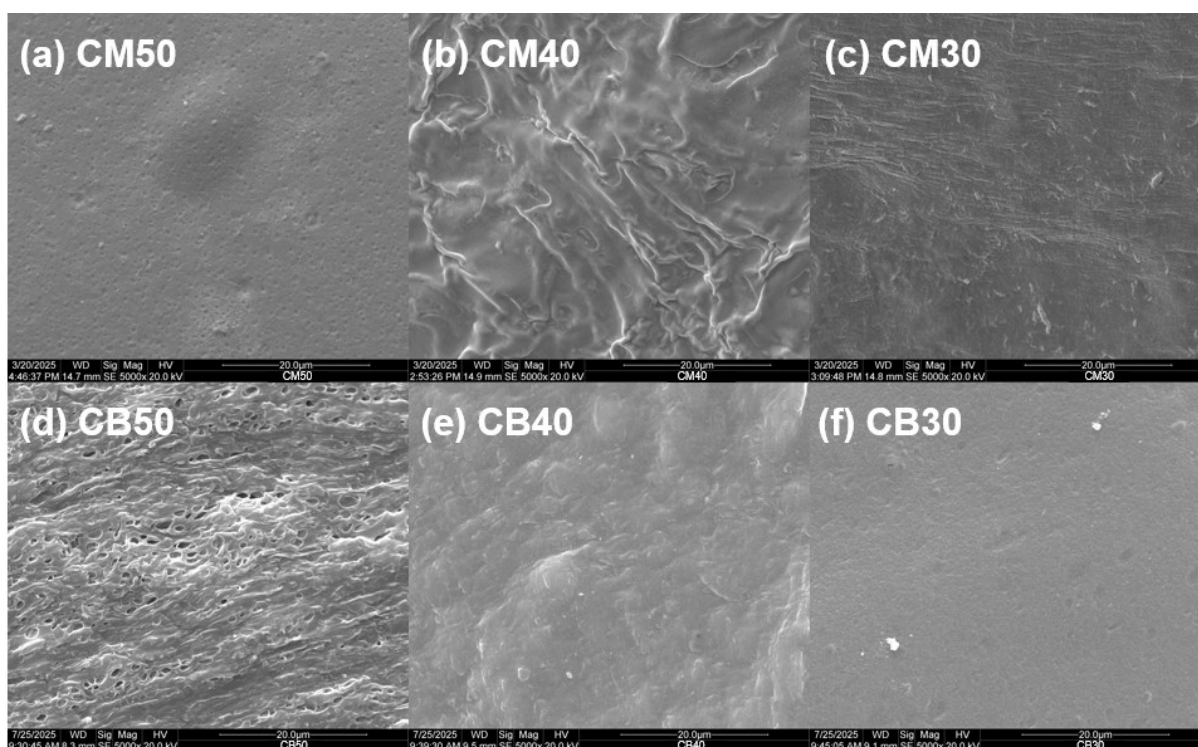


Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das blendas de celulose/PVA/SC em diferentes composições.



A análise da morfologia da superfície revelou características distintas entre as várias formulações. Em blendas à base de CM, a proporção de celulose microcristalina influenciou fortemente a organização e uniformidade da superfície. A amostra CM50, com maior teor de celulose, apresentou uma superfície lisa e compacta. À medida que a fração de celulose diminuiu, surgiram irregularidades morfológicas: CM40 exibiu uma textura marcadamente rugosa. A amostra CM30 apresentou uma superfície relativamente mais uniforme, embora tenha sido possível observar algumas orientações preferidas.

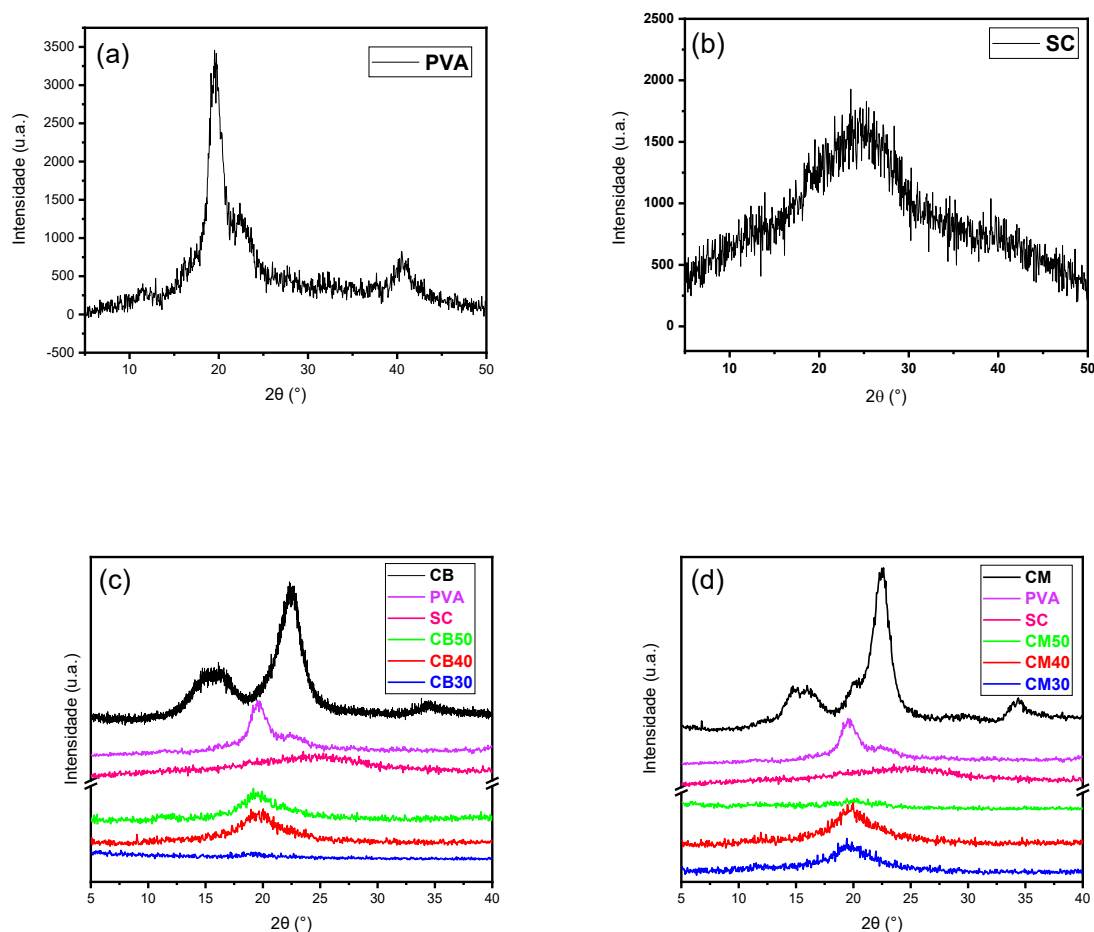
Em contraste, as blendas à base de CB exibiram uma tendência morfológica diferente. Com alto teor de celulose (CB50), evidenciou-se uma rede porosa e, à medida que a proporção de CB diminuiu (CB40 e CB30), as superfícies tornaram-se progressivamente mais compactas e lisas.

No geral, a celulose microcristalina promove a formação de estruturas densas e bem compactadas, enquanto a celulose branqueada favorece morfologias mais porosas em concentrações mais altas, enfatizando a influência do tipo e quantidade relativa de celulose na morfologia superficial da mistura.

5.6 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X (DRX) DAS BLENIDAS

Na Figura 19, são apresentados os difratogramas de raios-X dos materiais de partida e das blendas após a dissolução em ácido trifluoroacético. Os padrões de difração permitem identificar as fases cristalinas presentes, bem como as alterações estruturais induzidas pelo processo de dissolução.

Figura 19 – (a-b) Difratogramas de raios-X dos materiais de partida: (a) poli(álcool vinílico) (PVA); (b) Sulfato de condroitina (SC). (c-d) Comparação dos difratogramas de raios-X dos materiais de partida e das blendas: (c) Blendas de CB/PVA/SC e (d) Blendas de CM/PVA/SC.



No difratograma do PVA, observa-se um pico bem definido em $2\theta = 19,6^\circ$ plano (101), acompanhado por um ombro em $22,5^\circ$ (200) e um pico de baixa intensidade em $40,5^\circ$ (111), conforme descrito por Minus, Chae e Kumar (2006). A partir da Figura

19(b), observa-se que o sulfato de condroitina apresenta estrutura predominantemente amorfa.

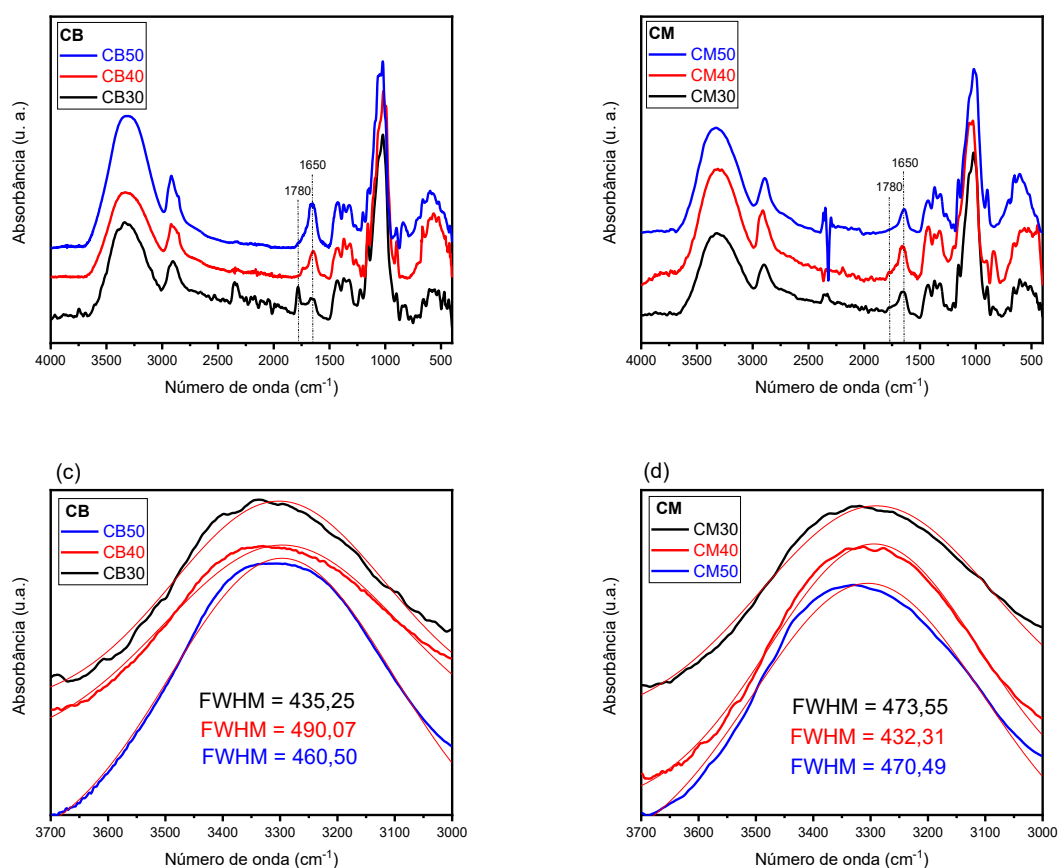
Os difratogramas das blendas revelam uma significativa redução da cristalinidade, com predominância de estrutura amorfa. Essa transição é evidenciada pelo desaparecimento da maioria dos picos cristalinos, permanecendo apenas um pico de baixa intensidade na região de $2\theta = 19-20^\circ$ e outro menos pronunciado em $2\theta = 11-12^\circ$, que podem ser associados à estrutura cristalina da celulose II.

Esses resultados são consistentes com o mecanismo de dissolução em solventes ácidos, no qual a penetração do solvente na matriz polimérica promove a desorganização da estrutura supramolecular. Esse processo leva à destruição do arranjo cristalino, resultando na transformação da estrutura semicristalina original em uma fase predominantemente amorfa.

5.7 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS BLENDA

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) constitui uma ferramenta essencial para monitoramento da remoção de solventes e verificação da completude do processo de regeneração. Na Figura 20, são apresentados os espectros de FTIR das blendas após os tratamentos de regeneração em água destilada e isopropanol, permitindo avaliar a eficácia na eliminação de resíduos solventes.

Figura 20 – (a-b) Espectros de infravermelho das blendas em diferentes composições: (a) Blendas de CB/PVA/SC e (b) Blendas de CM/PVA/SC. (c-d) Ampliação da região de 3700-3000 cm^{-1} das amostras, evidenciando a largura à meia altura (FWHM) da banda $\nu(\text{O—H})$: (c) Blendas de CB/PVA/SC e (d) Blendas de CM/PVA/SC.



Além das bandas características da celulose previamente descritas, os espectros revelam bandas na região de 1780-1640 cm^{-1} , atribuídas à deformação axial $\nu(\text{C}=\text{O})$, e em 840 cm^{-1} , correspondente ao estiramento $\nu(\text{C—C})$ (Jipa *et al.*, 2012). Especificamente, observa-se que a absorção característica do grupo carbonila (C=O) do sulfato de condroitina ocorre na faixa de 1640-1660 cm^{-1} e a banda do grupo carbonila do ácido trifluoroacético (TFA) aparece entre 1730-1780 cm^{-1} (Silverstein, Webster & Kiemle, 2006).

A análise da banda entre 1730-1780 cm^{-1} demonstra dependência entre a eficiência de regeneração e a composição da blenda. Observa-se nas figuras 20(a) e 20(b) que a intensidade desta banda diminui progressivamente com o aumento do

teor de celulose e redução proporcional de PVA. Na CB30, essa região apresenta uma banda definida, enquanto nos materiais CB40, CM30 e CM40, se apresenta como um ombro. Nas formulações com maior teor de celulose (CB50 e CM50), não há presença de banda na região. Esta limitação na regeneração de blendas ricas em PVA decorre de interações moleculares específicas: o TFA atua como agente plastificante, formando novas ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila do PVA. Esse processo distorce a estrutura polimérica original, reduzindo as interações intercadeias e comprometendo a eficácia da regeneração (Guzman-Puyol et al., 2015). Estes resultados estabelecem que o processo de regeneração é fortemente dependente da composição da blenda.

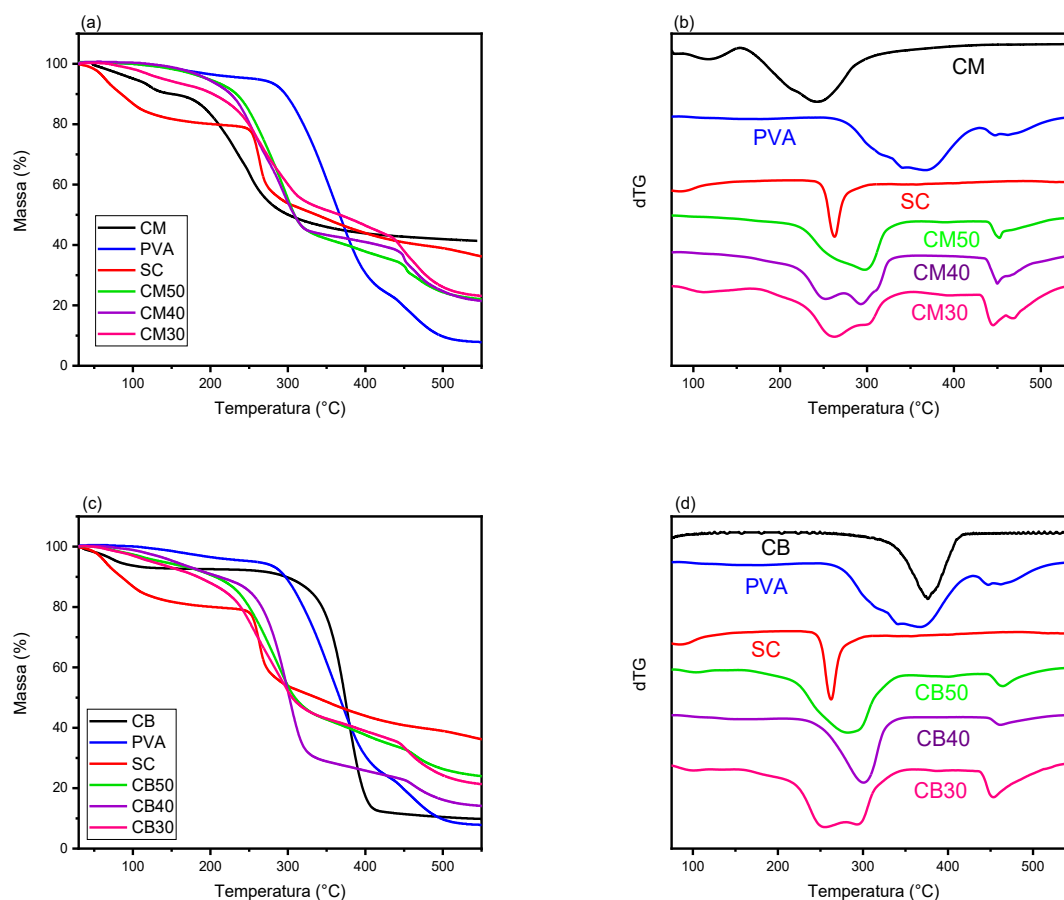
5.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para avaliar comparativamente a estabilidade térmica dos polímeros individuais e suas misturas, ao mesmo tempo em que fornece informações sobre as interações intermoleculares entre os componentes poliméricos.

Conforme demonstrado por Lizymol e Thomas (1993), a estabilidade térmica dos sistemas poliméricos é fortemente influenciada pelo grau de miscibilidade entre os componentes da blenda. Quando os polímeros em uma mistura interagem por meio de ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo ou outras forças secundárias, a coesão geral do material aumenta, muitas vezes levando a temperaturas de início e temperatura máxima de degradação (T_{max}) mais altas em comparação com as dos componentes individuais. Essa estabilidade térmica aprimorada reflete a mobilidade restrita da cadeia e o movimento segmentar reduzido devido à formação de redes intermoleculares.

A Figura 21 mostra as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas correspondentes (dTG), permitindo uma avaliação quantitativa dos processos de degradação térmica em função da composição do material.

Figura 21 – (a) Curvas de TG e (b) curvas derivadas (dTG) da CM; (c) Curvas de TG e (d) curvas derivadas (dTG) da CB.



Uma análise comparativa dos intervalos de degradação dos polímeros puros indica que, nas blendas, o primeiro evento corresponde à degradação simultânea de CM ou CB, PVA e SC, enquanto o segundo evento está associado predominantemente à degradação da fração remanescente de PVA.

A análise das temperaturas associadas aos eventos térmicos revelou diferenças entre os polímeros puros e as blendas, refletindo o grau de estabilidade dos materiais. Os polímeros puros CB e PVA exibiram eventos com valores de T_{\max} mais elevados em comparação às blendas e aos demais polímeros puros, indicando materiais com maior estabilidade térmica. As blendas compostas por CM/PVA/SC apresentaram valores de T_{\max} e T_{onset} menores do que aqueles observados para o principal evento de degradação do PVA puro; entretanto, esses valores foram superiores aos T_{\max} e T_{onset} associados ao evento de degradação do CM, indicando um comportamento térmico intermediário. Por outro lado, as blendas compostas de

CB/PVA/SC apresentaram valores de T_{max} e T_{onset} menores do que aqueles obtidos para o principal evento do PVA e inferiores aos de CB, indicando menor estabilidade térmica em comparação aos polímeros puros.

Uma avaliação quantitativa desses efeitos foi realizada por meio do cálculo dos parâmetros termodinâmicos (ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger) e cinéticos (k e E_a), cujos resultados estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Temperatura máxima (T_{max}), temperatura de início (T_{onset}), energias de ativação (E_a), coeficientes de determinação do ajuste linear ao modelo de Coats-Redfern (R^2), variação de entalpia (ΔH^\ddagger), variação de entropia (ΔS^\ddagger), variação de energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger) e constante de taxa de degradação térmica (k) dos polímeros puros e das blendas.

Amostra	T_{max} (°C)	T_{onset} (°C)	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	k (s ⁻¹)
CM	242	150	23,5	0,9755	19,3	-24,3	31,8	1,2
CB	376	260	63,9	0,9103	58,5	-10,1	65,1	3,9
PVA	355	260	59,6	0,9828	54,3	-17,9	65,7	3,1
SC	262	240	57,1	0,9453	52,7	-16,3	61,4	2,5
CM50	296	215	41,9	0,9771	37,3	-20,5	48,7	1,6
CM40	251	210	51,8	0,9942	47,4	-17,8	56,7	1,4
	293	275	33,2	0,9833	28,5	-22,4	41,2	1,9
CM30	262	175	24,3	0,9719	19,7	-24,8	33,4	0,9
CB50	283	215	27,7	0,9618	23,1	-23,8	36,4	1,3
CB40	301	230	47,6	0,9526	42,8	-19,0	53,7	3,0
CB30	255, 293	205	22,8	0,9664	18,3	-24,9	31,9	1,1

Os parâmetros termodinâmicos apresentados (ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger e k) estão associados ao estado de transição. A entalpia (ΔH^\ddagger), nesse contexto, representa a energia necessária para que o sistema atinja o estado intermediário reativo, ou seja, a barreira de energia que deve ser superada para que a degradação se inicie. Assim, valores mais baixos de ΔH^\ddagger , observados para as blendas em comparação com os polímeros puros, indicam que a ativação da etapa inicial do processo requer menos energia.

A energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger), por sua vez, reflete a espontaneidade da formação do complexo ativado. Valores mais elevados, como os observados para CB, PVA e SC, indicam maior resistência à progressão do processo em direção ao estado de transição, sugerindo maior estabilidade térmica. Por outro lado, valores reduzidos de ΔG^\ddagger nas blendas em relação ao PVA e CB demonstram que o acesso ao estado

de transição ocorre mais facilmente.

Os valores negativos de entropia (ΔS^\ddagger) observados indicam que a passagem para o estado ativado está associada a uma diminuição da desordem do sistema, o que pode ser interpretado como a necessidade de um arranjo mais restritivo para a formação do complexo ativado.

A constante de velocidade (k), por sua vez, indica a frequência com que as espécies atingem e superam o estado de transição. Valores k mais altos, como em CB e PVA, demonstram que, uma vez superada a barreira de energia, a reação prossegue rapidamente. Por outro lado, valores mais baixos nas misturas reforçam a ideia de que, embora a ativação possa ocorrer com um ΔH^\ddagger mais baixo, o progresso da reação após o estado de transição é mais lento.

Como observado para os valores de T_{\max} e T_{onset} , os valores de ΔG^\ddagger apresentados pelas blendas CM/PVA/SC são menores que os do PVA e maiores que os da CM, enquanto as blendas CB/PVA/SC apresentam valores de ΔG^\ddagger menores que os do PVA e CB. O mesmo comportamento observado para os valores de T_{\max} , T_{onset} e ΔG^\ddagger nas misturas CM/PVA/SC também é observado para os valores de k – eles são menores que os do PVA e maiores que os da CM.

Em resumo, a análise desses parâmetros revela que o estado de transição nos sistemas estudados é caracterizado por uma menor barreira energética nas blendas em comparação com os polímeros puros, sugerindo que há fraca interação entre os componentes.

As energias de ativação para os eventos de degradação térmica, determinadas pelo método de Coats–Redfern (Equação 9) (Coats & Redfern, 1964), evidenciam uma diferença clara entre CM e CB, decorrente diretamente de suas distintas massas molares (21906 g mol^{-1} e $107346 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente). A degradação do polímero de maior massa molar exige a clivagem de um número maior de ligações químicas, resultando em maior demanda energética. Além disso, cadeias mais longas apresentam mais pontos potenciais de interação, aumentando ainda mais a energia necessária para romper as interações intermoleculares.

As interações poliméricas dentro das misturas foram avaliadas em relação ao modelo aditivo, no qual as propriedades de uma mistura são previstas a partir da média ponderada de seus componentes individuais (Equação 19). Quando um sistema segue essa regra aditiva, os polímeros são tipicamente imiscíveis e mostram pouca interação. Um efeito sinérgico ocorre quando a propriedade da mistura excede

o valor previsto, indicando interações intermoleculares favoráveis, como adesão interfacial ou ligação química. Por outro lado, um efeito antagônico surge quando a propriedade cai abaixo do valor previsto, sugerindo fraca adesão interfacial ou separação de fases (Ho, Kale e Montgomery, 2002).

$$(c_{CEL} \times E_{CEL}) + (c_{PVA} \times E_{PVA}) + (c_{SC} \times E_{SC}) = E_{a(Teórica)} \quad (19)$$

Onde c é a concentração de cada polímero na mistura e E é a energia de ativação do principal evento de degradação do polímero puro. A partir da estimativa teórica da energia de ativação da degradação térmica e sua comparação com o valor obtido experimentalmente (Tabela 6), é possível avaliar a interação entre os polímeros na blenda através da variação na energia de ativação dos eventos.

Tabela 6 – Comparação entre os valores de energia de ativação obtidos teoricamente pela fração de massa e os valores obtidos experimentalmente.

Amostra	E_a Teórica (kJ)	E_a Experimental (kJ)	ΔE_a (kJ mol ⁻¹)	% ΔE_a
PVA	-	59,6	-	-
CM	-	23,5	-	-
CB	-	63,9	-	-
CM50	41,0	41,9	+0,9	+2,2%
CM40	44,7	51,8	+7,1	+15,9%
	22,3	33,2	+10,9	+48,9%
CM30	48,3	24,3	-24,0	-49,7%
CB50	61,2	27,7	-33,5	-54,7%
CB40	60,8	47,6	-13,2	-21,7%
CB30	60,4	22,8	-37,6	-62,2%

A comparação entre as energias de ativação (E_a) teóricas (aditivas) e experimentais indica um comportamento predominantemente antagônico na maioria das blends poliméricas. Os valores experimentais de E_a são significativamente menores do que os previstos, sugerindo que a blenda reduz a barreira energética para a degradação térmica. Essa redução reflete interações intermoleculares limitadas e imiscibilidade parcial, coerentes com a perda de ordem estrutural evidenciada por análises complementares, como DRX e FTIR. Esse comportamento é típico de sistemas poliméricos com baixa adesão interfacial, nos quais a insuficiência de ligações de hidrogênio entre as fases favorece a degradação precoce e a

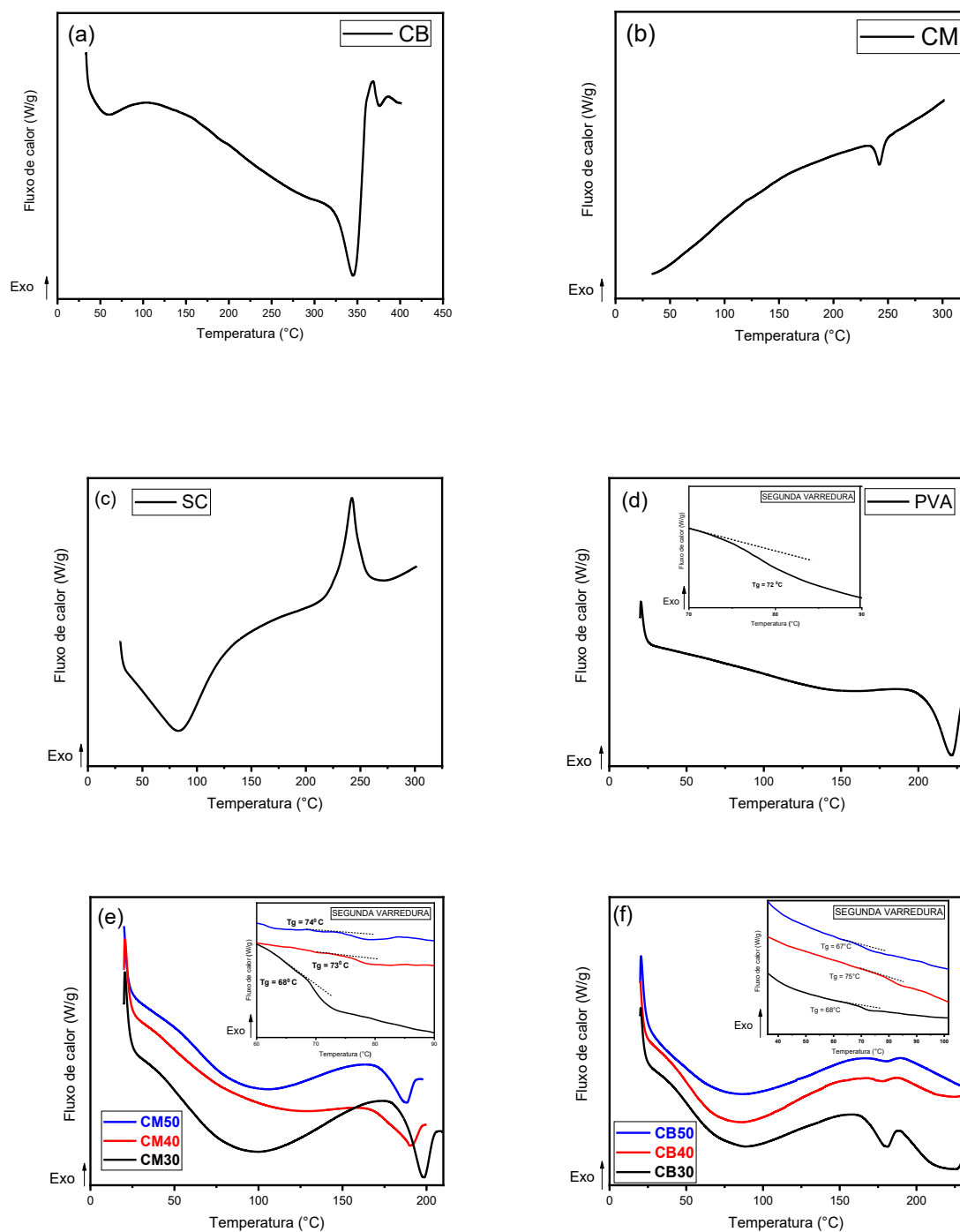
decomposição independente de cada constituinte (Bernardes *et al.*, 2023; Silva *et al.*, 2010).

Esse comportamento é ainda corroborado pela análise do formato das curvas dTG. Sistemas com baixa interação podem apresentar picos sobrepostos, cada um associado ao evento de degradação de um dos constituintes. Tal sobreposição indica que a degradação ocorre de forma independente, com pouca modificação das curvas térmicas originais. Em contraste, sistemas com fortes interações geralmente exibem o aparecimento de um único pico deslocado. Efeitos semelhantes foram relatados para blendas à base de PVA contendo polissacarídeos, nas quais microestruturas heterogêneas dificultam a formação de uma rede coesa (Bernal; Olekhovich; Uspenskaya, 2023; Taghizadeh & Sabouri, 2013).

O menor valor de E_a da maioria das blendas em comparação ao PVA puro, que apresenta alta estabilidade térmica, indica que a incorporação de celulose ou sulfato de condroitina perturba a matriz de PVA, reduzindo a eficiência de empacotamento e facilitando a cisão das cadeias. Por outro lado, as composições CM50 e CM40 apresentam valores experimentais de E_a próximos aos valores preditos pelas adições teóricas, sugerindo uma janela composicional de maior compatibilidade.

As curvas de DSC mostradas na Figura 22 ilustram o comportamento térmico das amostras de celulose (CB e CM), do poli(álcool vinílico), do sulfato de condroitina e das blendas ternárias compostas por celulose, PVA e sulfato de condroitina, considerando diferentes fontes de celulose e variações nas proporções de massa.

Figura 22 – Curvas de DSC: (a) celulose branqueada, (b) celulose microcristalina, (c) sulfato de condroitina, (d) poli(álcool vinílico), (e) blends de celulose microcristalina em diferentes composições e (f) blends de celulose branqueada em diferentes composições.



A análise de dados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) fornece informações sobre o comportamento térmico e a miscibilidade entre os constituintes das blends Cel/PVA/SC. A Tabela 7 apresenta as temperaturas de transição vítrea

(T_g) e fusão (T_m), bem como os valores de entalpia e grau de cristalinidade das amostras analisadas.

Tabela 7 – Temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), entalpia de fusão (ΔH) e porcentagem de cristalinidade obtidos das curvas de DSC para o PVA e para as blendas de CB/PVA/SC e CM/PVA/SC.

Amostra	T _m (°C)	T _g (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	Cristalinidade (%)
PVA	221	72	20,82	15,0
CM50	188	74	4,4	3,0
CM40	190	73	4,91	3,5
CM30	198	68	8,00	5,8
CB50	180	67	0,54	0,4
CB40	177	75	0,52	0,4
CB30	181	68	3,92	2,8

Na Figura 22(d), correspondente ao PVA puro, um amplo evento endotérmico pode ser observado na faixa de 50 a 120 °C durante a primeira varredura de aquecimento, principalmente associado à perda de água absorvida. Em temperaturas mais altas (≈ 220 °C), é detectado um pico endotérmico mais pronunciado, característico da fusão do polímero. O segundo evento endotérmico observado nas blendas, localizado em torno de 150–200 °C na primeira varredura de aquecimento, é atribuído à fusão do PVA, uma vez que os outros polímeros não fundem e suas degradações térmicas ocorrem em temperaturas mais altas.

As blendas apresentaram valores de T_m variando de 177 a 198 °C, representando uma diminuição significativa em relação ao PVA puro. Essa diminuição está relacionada à redução da cristalinidade causada pela dissolução em TFA e à diminuição da estabilidade térmica resultante das fracas interações entre os polímeros.

Em relação à entalpia de fusão (ΔH), foi observada uma redução acentuada nas blendas (de 0,52 - 8,00 J g⁻¹) em comparação com o PVA puro (20,82 J g⁻¹). Essa diminuição é acompanhada por uma queda proporcional no grau de cristalinidade, que variou de 0,4 a 5,8%. Esses resultados indicam que a adição de celulose e SC limita a capacidade do PVA de reorganizar sua estrutura cristalina, provavelmente devido a interações entre os grupos funcionais das cadeias poliméricas, formando interações competitivas que reduzem a coesão PVA-PVA e dificultam o alinhamento da cadeia e

a formação de cristais. Como consequência disso e da penetração do solvente nas regiões cristalinas dos materiais, as blendas tornam-se mais amorfas, o que é consistente com os menores valores de ΔH e cristalinidade observados.

Ao comparar as séries CM e CB, observa-se que as blendas à base de CM apresentaram valores mais elevados de ΔH e cristalinidade do que suas equivalentes à base de CB. Isso indica que a composição das blendas CM favorece a reorganização parcial das cadeias de PVA, enquanto as blendas CB exibem uma estrutura mais amorfa, possivelmente associada ao impedimento estérico causado por macromoléculas de maior massa molar, que limita sua capacidade de reorganização e resulta em menor cristalinidade.

Os resultados combinados de DSC e TGA revelam que a incorporação de celulose e sulfato de condroitina (SC) altera consideravelmente as características térmicas e estruturais do PVA, gerando sistemas com maior fração amorfa, menor entalpia de fusão e cristalinidade reduzida. Essa desordem estrutural enfraquece o empacotamento coeso das cadeias de PVA, o que, por sua vez, diminui a estabilidade térmica geral das blendas. Embora a perda de cristalinidade e a redução nas temperaturas de início e pico de degradação indiquem menor resistência térmica, essas mudanças aumentam a flexibilidade, permeabilidade e transparência óptica do material – atributos desejáveis para aplicações em membranas biodegradáveis e funcionais.

O comportamento termogravimétrico reforça essa tendência, já que a maioria das formulações Cel/PVA/SC apresenta temperaturas de início, T_{max} e energias de ativação significativamente menores que as dos polímeros puros, refletindo uma barreira energética reduzida para a cisão térmica das cadeias. Essa desestabilização pode ser atribuída ao aumento da fração amorfa e à limitada coesão interfacial.

De modo geral, o comportamento térmico é fortemente dependente da composição e correlaciona-se com as diferenças morfológicas observadas; esses achados apontam para janelas composicionais específicas que otimizam as interações polímero–polímero e a resistência térmica.

5.9 PORCENTAGEM DE INTUMESCIMENTO, PMA (%), WVP, WVT E CMF DAS BLENDAIS PRODUZIDAS POR CASTING

A manutenção de um conteúdo de umidade equilibrado em fermentos é crítica

para o processo de cicatrização. Enquanto um ambiente excessivamente seco pode retardar a regeneração tecidual, o acúmulo de exsudato em quantidades inadequadas pode levar à maceração do tecido e aumentar o risco de infecções (Kimura *et al.*, 2016). Dados da literatura indicam que ferimentos complexos — como queimaduras de terceiro grau, áreas doadoras de enxertos de pele e feridas em fase de granulação — produzem entre 3,4 e 5,1 g de exsudato por 10 cm² a cada 24 horas (Lamke, Nilsson & Reithner, 1977; Thomas & Young, 2008).

A Tabela 8 apresenta as porcentagens de intumescimento obtidas pelas blendas após 24h em imersão em água, a perda de massa em água (PMA) das amostras após 24 horas de imersão, a capacidade de movimentação de fluido (CMF) após 24 horas em contato e a transmissão de vapor de água (WVT). Essas propriedades em conjunto permitem avaliar se as blendas desenvolvidas podem manter um microambiente úmido ideal — absorvendo o exsudato em excesso sem dessecar o tecido —, característica essencial para acelerar a cicatrização e reduzir complicações em feridas de alta exsudação.

Tabela 8 – Intumescimento (%), espessura (mm), PMA (%), WVP , WVT e CMF das blendas compactas.

Amostr a	Espessur a (mm)	Intumescimen to (%)	PMA (%)	WVP (10 ⁻⁷) (g Pa ⁻¹ s ⁻¹ m ⁻¹)	WVT (g m ⁻² 24 h ⁻¹)	CMF (g. 10 cm ⁻² . 24 h ⁻¹)
CB50	0,25 ± 0,09	236,95 ^b ± 6,86	5,91 ^e ± 0,62	1,15 ^a	135,38 ^{ab}	1,66 ^c
CB40	0,29 ± 0,03	242,79 ^b ± 2,47	5,56 ^e ± 0,30	1,65 ^a	110,77 ^{ab}	7,34 ^{ab}
CB30	0,26 ± 0,04	289,64 ^a ± 7,74	7,57 ^d ± 0,29	1,24 ^a	110,91 ^{ab}	4,25 ^{bc}
CM50	0,23 ± 0,08	139,14 ^d ± 9,22	12,75 ^c ± 0,12	2,44 ^a	171,82 ^a	3,38 ^{bc}
CM40	0,29 ± 0,06	192,88 ^c ± 7,67	15,44 ^b ± 0,12	2,27 ^a	82,48 ^b	10,90 ^a
CM30	0,27 ± 0,06	197,36 ^c ± 7,99	17,09 ^a ± 0,31	1,31 ^a	83,18 ^b	7,26 ^{ab}

***a,b,c,d,e** Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P<0,05) de acordo com o teste de Tukey. **PMA**: Perda de massa em água; **WVP**: Water vapor permeability; **WVT**: Water vapor transmission; **CMF**: Capacidade de movimentação de fluidos.

As blendas preparadas com CB apresentaram um intumescimento significativamente maior em comparação àquelas contendo CM. Esse comportamento pode ser atribuído principalmente às diferenças estruturais, especialmente à diferença de massa molar das fontes de celulose. Em sistemas com cadeias maiores, há mais ponto de interação em comparação a sistemas com cadeias menores. Além disso, o entrelaçamento mais intenso das cadeias maiores favorece o inchamento da matriz polimérica e, portanto, a absorção de água.

A quantidade de PVA nas blendas demonstrou relação direta com o aumento da capacidade de intumescimento para ambos os tipos de celulose. Esta correlação pode ser explicada pela natureza intrínseca do PVA, que apresenta caráter marcadamente hidrofílico, contrastando com a estrutura anfifílica da celulose. Adicionalmente, o efeito plastificante induzido pelo solvente durante o processamento das blendas, conforme descrito por Guzman-Puyol *et al.* (2015), promove aumento na mobilidade das cadeias poliméricas do PVA através da redução das forças intermoleculares, potencializando ainda mais sua capacidade de absorção de água.

Os estudos termogravimétricos forneceram informações adicionais sobre as interações moleculares nas blendas, evidenciando um efeito antagônico em suas propriedades térmicas. A redução observada nas temperaturas de degradação sugere que as interações entre os diferentes polímeros (celulose-PVA) são menos energeticamente favoráveis do que as interações poliméricas celulose-celulose e PVA-PVA. Esta configuração molecular menos compacta favorece a difusão de moléculas de água através da matriz polimérica.

Blendas de celulose microcristalina e quitosana produzidas por eletrofiação atingiram porcentagem de intumescimento entre 436,12 – 438,44%, variando-se a proporção entre os polímeros (El-Ghoul; Altuwayjiri; Alharbi, 2024). Xu *et al.* (2016) encontraram valores de porcentagem de intumescimento entre 927 – 1125% para hidrogéis de nanofibras de celulose e poli(álcool vinílico) com polietilenoglicol como porogênico, enquanto para o PVA puro, o intumescimento foi de 588%.

A comparação da perda de massa em meio aquoso revelou que as blendas contendo celulose microcristalina apresentam maior susceptibilidade à erosão. Essa tendência pode estar associada ao menor tamanho das cadeias poliméricas da CM, o que limita as interações entre as moléculas e enfraquece a rede polimérica. Ainda, a baixa capacidade de intumescimento desse material sugere que o processo de absorção de água esteja ocorrendo em áreas localizadas, favorecendo a formação de

fissuras e a degradação superficial.

No contexto biomédico, os valores de capacidade de movimentação de fluídos (CMF) variaram significativamente entre as composições. As amostras CM50 e CB30 apresentaram taxas de movimentação de fluídos compatíveis com os requisitos fisiológicos para o tratamento de queimaduras, áreas doadoras e feridas em granulação ($3,4\text{--}5,1 \text{ g } 10 \text{ cm}^{-2} \text{ 24 h}^{-1}$) (Lamke *et al.*, 1977; Thomas & Young, 2008). Assim, essas formulações mostram-se particularmente promissoras para aplicações em curativos, pois combinam absorção adequada de água, permeabilidade controlada ao vapor e solubilidade moderada – propriedades essenciais para manter um ambiente úmido ideal e promover uma cicatrização eficaz.

As formulações CB40, CM40 e CM30 apresentaram CMF elevadas, sendo que a CM40 atingiu quase o dobro do valor médio normalmente necessário para um manejo ideal de feridas. Em feridas crônicas, a produção excessiva de exsudato – frequentemente associada a edema, processos inflamatórios ou desbridamento autolítico – pode prejudicar significativamente a reparação tecidual (Boateng *et al.*, 2008). Nesse contexto, essas formulações demonstram potencial para uso clínico em casos caracterizados por alta produção de exsudato, nos quais a aplicação do curativo pode ser modulada conforme as condições individuais da ferida. Análises quantitativas da produção de exsudato em feridas revelam grande variabilidade, com valores médios de $6,0 \pm 10,3 \text{ mL por } 24 \text{ h}$ e relatos que chegam a até $47 \text{ mL por } 24 \text{ h}$ (Iizaka *et al.*, 2011). Esses dados reforçam a necessidade clínica de curativos capazes de manejar volumes de fluido superiores à faixa típica de absorção, mantendo um ambiente úmido, porém sem causar maceração.

A CMF de hidrogéis de PVA e poli(ácido acrílico) incorporados com nanopartículas de vidro bioativo dopadas com cério e cobalto variou entre $4,29\text{--}19,76 \text{ g } 10\text{cm}^{-2} \text{ 24h}^{-1}$ (Souza *et al.*, 2024). Curativos de quitosana e PVA preparados por liofilização apresentaram valores de CMF entre $2,8\text{--}5,5 \text{ g } 10\text{cm}^{-2} \text{ 24h}^{-1}$ (Shyna *et al.*, 2020). Mennini *et al.* (2016) encontraram valores de CMF para curativos comerciais do tipo espuma entre $7,48\text{--}22,06 \text{ g } 10\text{cm}^{-2} \text{ 24h}^{-1}$ e para curativos comerciais hidrocoloides entre $2,41\text{--}3,24 \text{ g } 10\text{cm}^{-2} \text{ 24h}^{-1}$.

A permeabilidade e transmissão de vapor de água (WVP e WVT) influenciam diretamente o equilíbrio de umidade no leito da ferida. Um curativo ideal deve permitir a evaporação do excesso de exsudato, evitando a maceração dos tecidos, ao mesmo tempo em que mantém um ambiente úmido suficiente para promover a migração

celular. Os valores de WVT obtidos neste estudo variaram de 82,48 a 171,82 g m⁻² dia⁻¹ (Tabela 8). Essa faixa posiciona as amostras abaixo do intervalo de 2000–2500 g m⁻² dia⁻¹ sugerido por Wong (1980) como ideal para otimizar a regeneração tecidual em condições controladas, mas dentro do intervalo de 76–9360 g m⁻² dia⁻¹ reportado para curativos comerciais (Wu *et al.*, 1995). As amostras CB50 (135,38 g m⁻² dia⁻¹), CB40 (110,77 g m⁻² dia⁻¹) e CB30 (110,91 g m⁻² dia⁻¹) apresentaram valores muito próximos ao do curativo comercial DuoDerm® CGF (120 g m⁻² dia⁻¹) (Wu *et al.*, 1995), sugerindo desempenho similar em termos de controle da umidade no leito da ferida.

Ao comparar com dados da literatura, observa-se que membranas de celulose bacteriana incorporadas com extrato de própolis exibiram um WVT de 38,12 g m⁻² dia⁻¹ (Hodel *et al.*, 2022), significativamente inferior aos valores obtidos no presente estudo, indicando que a formulação investigada proporciona maior permeabilidade ao vapor de água. Em contraste, membranas de poliuretano contendo nanopartículas de TiO₂ apresentaram valores de WVP entre 1258 e 2689 g m⁻² dia⁻¹ (Chen *et al.*, 2010), situando-se na faixa recomendada por Wong (1980).

Membranas de queratina/PVA modificados com tris(hidroximetil)aminometano apresentaram valores de WVP na faixa de $1,47 \times 10^{-10}$ a $3,68 \times 10^{-10}$ g m⁻¹ s⁻¹ Pa⁻¹ (Chen *et al.*, 2018), enquanto membranas eletrofiadas de PVA contendo colágeno hidrolisado e extrato etanólico de *Hypericum perforatum* exibiram valores entre $0,9 \times 10^{-12}$ e $1,9 \times 10^{-12}$ g m⁻¹ s⁻¹ Pa⁻¹ (García-Hernández *et al.*, 2022), ambos intervalos inferiores aos obtidos neste estudo.

Em conjunto, os resultados de CMF e WVP sugerem que as blendas desenvolvidas possuem propriedades moduláveis de manejo de fluídos, adequadas para atender diferentes ambientes de feridas, desde feridas crônicas altamente exsudativas até estágios de cicatrização com exsudato moderado, sustentando, assim, seu potencial de aplicação como materiais bioativos para curativos.

Os resultados demonstram que a modulação da composição das blendas afeta diretamente a capacidade de retenção de água, a perda de massa em meio aquoso, a permeabilidade ao vapor de água e a capacidade de transporte de fluidos. Dessa forma, torna-se possível ajustar as propriedades do material a diferentes condições clínicas, de acordo com o volume de exsudato produzido.

5.10 ÂNGULO DE CONTATO DAS BLENIDAS PRODUZIDAS POR CASTING

A análise do ângulo de contato foi realizada com o objetivo de avaliar a molhabilidade da superfície das blendas, uma vez que esse parâmetro fornece informações relevantes sobre a interação do material com a água e, conseqüentemente, sobre seu potencial de aplicação em áreas que exigem controle de propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas. Os valores obtidos para cada composição estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Ângulo de contato da água com a superfície das blendas.

Amostra	Ângulo de contato
CB50	82,7° ± 3,3 ^{oa}
CB40	78,5° ± 3,1 ^{oa}
CB30	77,7° ± 2,6 ^{oa}
CM50	83,2° ± 2,0 ^{oa}
CM40	78,5° ± 5,3 ^{oa}
CM30	79,3° ± 2,1 ^{oa}

*a Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($P < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Os valores de ângulo de contato obtidos para as diferentes composições de blendas variaram entre aproximadamente 77° e 83°, indicando um comportamento semelhante em termos de molhabilidade da superfície. Observa-se que, apesar das pequenas variações numéricas entre as amostras em diferentes proporções, o teste estatístico de Tukey não apontou diferenças significativas ($p < 0,05$).

Esse resultado sugere que a variação na composição das blendas não foi suficiente para alterar de forma expressiva as interações superficiais com a água. Dessa forma, as blendas mantiveram um comportamento intermediário, caracterizado por ângulos de contato próximos a 80°, o que indica uma superfície moderadamente hidrofílica. A ausência de diferenças significativas entre as amostras pode estar relacionada à similaridade química e estrutural dos constituintes, que resultam em superfícies com características físico-químicas próximas. Isso demonstra que as modificações de formulação não comprometem a molhabilidade da superfície.

Apesar da ausência de diferenças significativas nos valores de ângulo de contato entre as amostras, os resultados de intumescimento mostraram-se distintos. Essa divergência pode ser explicada pelo fato de que o ângulo de contato reflete

apenas a molhabilidade da superfície do material, enquanto o intumescimento está relacionado à capacidade de absorção de água em nível volumétrico. Assim, mesmo apresentando superfícies com características químicas semelhantes, as blendas podem possuir diferenças estruturais internas, como o ordenamento e a densidade da rede polimérica e disponibilidade de grupos hidrofílicos, que influenciam de maneira mais expressiva a penetração e retenção de água.

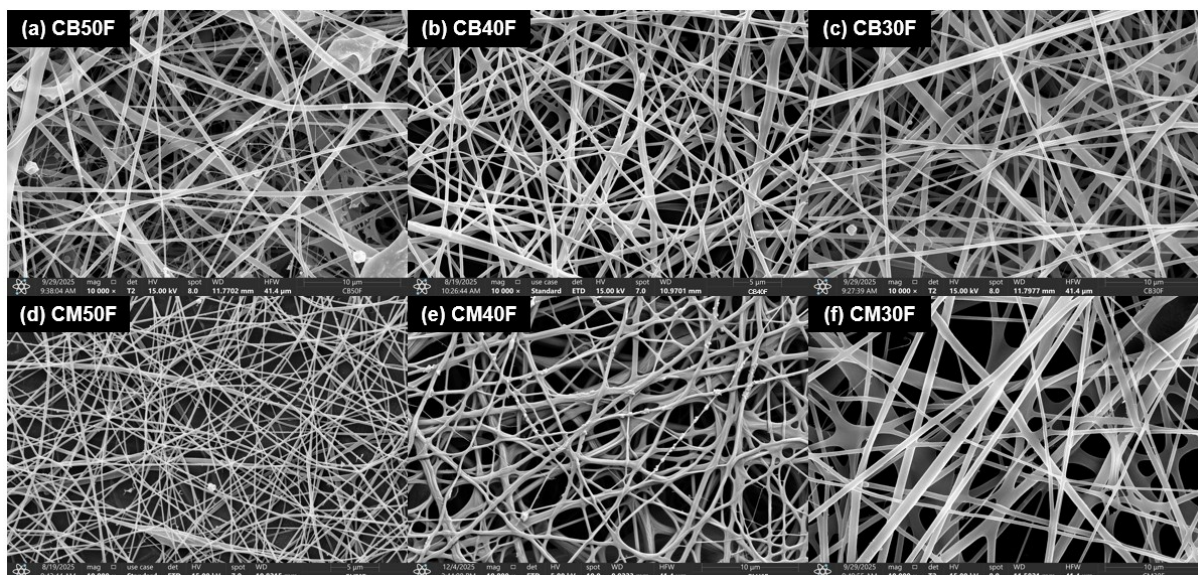
5.11 FIBRAS DE CELULOSE/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)/SULFATO DE CONDROITINA PRODUZIDAS POR ELETROFIAÇÃO

Após a caracterização estrutural, térmica e físico-química das membranas produzidas por *casting*, procedeu-se à avaliação da mesma matriz polimérica processada por eletrofiação, de modo a comparar como a mudança no método de processamento influencia as propriedades físico-químicas do material.

A porosidade e a estrutura nanofibrilar resultantes da técnica de eletrofiação são características atrativas para aplicações biomédicas. Porosidade na escala de nanômetros a poucos micrômetros tem efeitos excepcionais na proliferação e diferenciação celular (Perez & Mestres, 2016). Além disso, a estrutura nanofibrilar se assemelha à organização dos tecidos, fornecendo um ambiente propício para a regeneração (Li *et al.*, 2002).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostradas na Figura 23 ilustram a morfologia superficial das fibras produzidas por eletrofiação a partir das diferentes composições de celulose/PVA/SC. As imagens confirmam a formação de estruturas fibrosas, contínuas e interconectadas, características típicas de membranas obtidas por eletrofiação. No entanto, o diâmetro e a uniformidade das fibras foram fortemente influenciados tanto pelo tipo de celulose empregado (celulose branqueada – CB, ou celulose microcristalina – CM) quanto pela proporção de PVA na composição.

Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 10000x das fibras de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofiação: (a-c) Fibras de CB/PVA/SC; (d-f) Fibras de CM/PVA/SC.



As amostras com celulose microcristalina resultaram em fibras mais finas, em comparação com as amostras com celulose branqueada. Isso indica que a menor massa molar da CM favorece um equilíbrio adequado entre viscosidade e condutividade elétrica, permitindo um alongamento mais eficiente do jato durante a eletrofiação. Além disso, foi observada uma variação na espessura com o aumento da concentração de PVA tanto para as amostras contendo CB quanto para as amostras contendo CM. A fim de avaliar a variação de diâmetro de fibra nas amostras, o diâmetro médio foi calculado a partir de uma população de 200 fibras em cada amostra, a partir das imagens de MEV.

A Tabela 10 apresenta os diâmetros médios das fibras produzidas por eletrofiação a partir de blendas ternárias de celulose, poli(álcool vinílico) (PVA) e sulfato de condroitina (SC), variando-se a proporção relativa entre os constituintes poliméricos. De modo geral, os resultados evidenciam que tanto a fonte de celulose quanto a fração de PVA influenciam o diâmetro médio das fibras obtidas.

Tabela 10 – Diâmetros médios de fibras apresentados pelas membranas de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofiação.

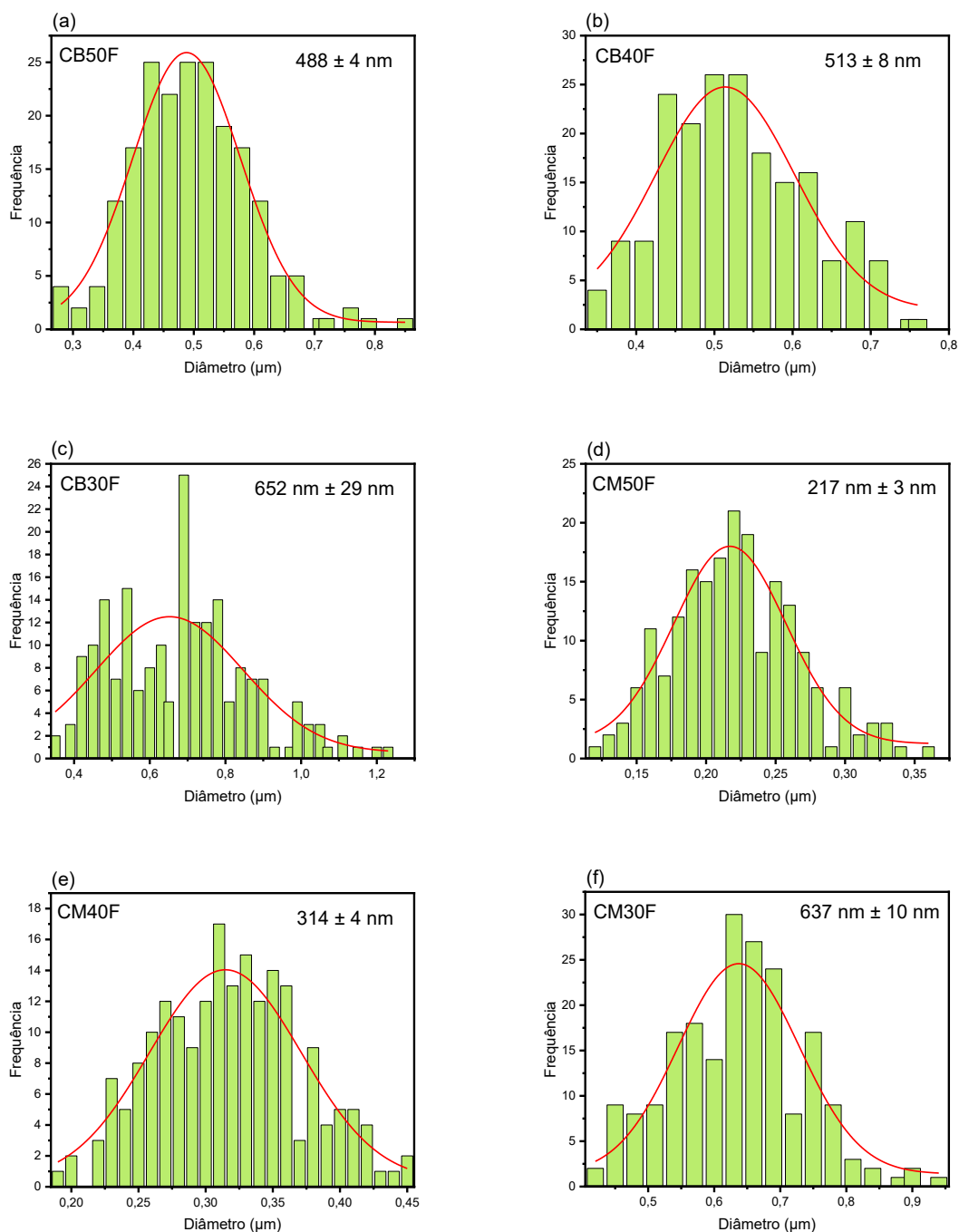
Amostra	Diâmetro médio (nm)
CB50F	496 ± 96 ^d
CB40F	538 ± 104 ^c
CB30F	687 ± 193 ^a
CM50F	224 ± 51 ^f
CM40F	319 ± 56 ^e
CM30F	633 ± 98 ^b

*a, b, c, d, e, f Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($P < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Os cálculos confirmam que há um aumento progressivo no diâmetro médio das fibras à medida que a fração de PVA nas amostras aumenta. Esse comportamento decorre do acréscimo da viscosidade da solução em função do maior teor de PVA, devido à sua maior massa molar em comparação aos demais polímeros do sistema. Soluções mais viscosas apresentam maior resistência ao escoamento do jato e menor suscetibilidade ao afinamento durante a tração eletrostática, resultando, portanto, na formação de fibras com maiores diâmetros.

Adicionalmente, as amostras contendo celulose branqueada exibiram diâmetros médios superiores aos observados nas amostras formuladas com celulose microcristalina, mantendo-se constantes as proporções poliméricas. Tal efeito está relacionado à maior massa molar da celulose branqueada, a qual eleva a viscosidade da solução e reduz a capacidade de alongamento do jato eletrofiado, produzindo fibras de maior espessura em comparação àquelas obtidas com celulose microcristalina sob as mesmas condições. Consequentemente, a amostra que apresentou o maior diâmetro médio de fibra (CB30F) correspondeu à formulação contendo celulose branqueada e maior teor de PVA. A partir do gráfico de distribuição de diâmetros (Figura 24), é possível verificar a homogeneidade ou heterogeneidade de distribuição de diâmetros de fibra em cada amostra, além da faixa de diâmetro com maior população.

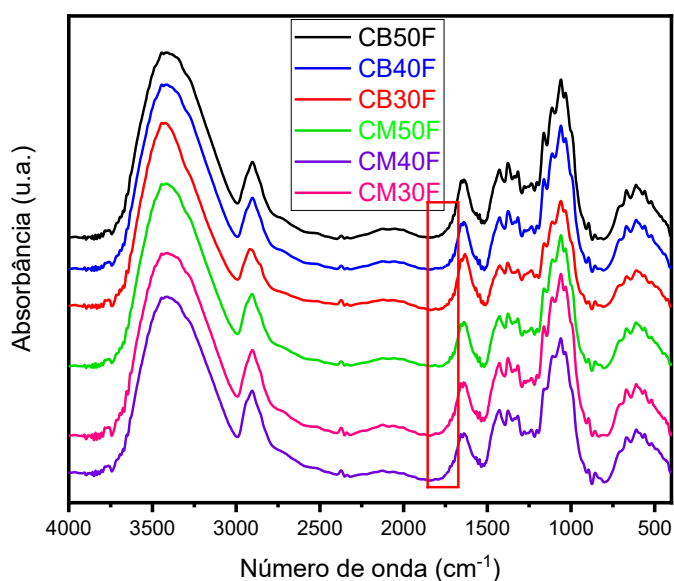
Figura 24 – Distribuição de diâmetros de fibras dos materiais de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofiação: (a-c) Fibras de CB/PVA/SC; (d-f) Fibras de CM/PVA/SC.



Observam-se distribuições aproximadamente simétricas para a maioria dos materiais, indicando elevada uniformidade e boa estabilidade do jato para a maioria das amostras. A exceção é a amostra CB30F, que apresentou maior dispersão e assimetria, indicando menor estabilidade do jato.

A fim de monitorar a remoção do solvente durante o processo de eletrofiação, foi realizada a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Espectros de infravermelho das fibras de celulose/PVA/SC produzidas por eletrofiação em coletor de alumínio.

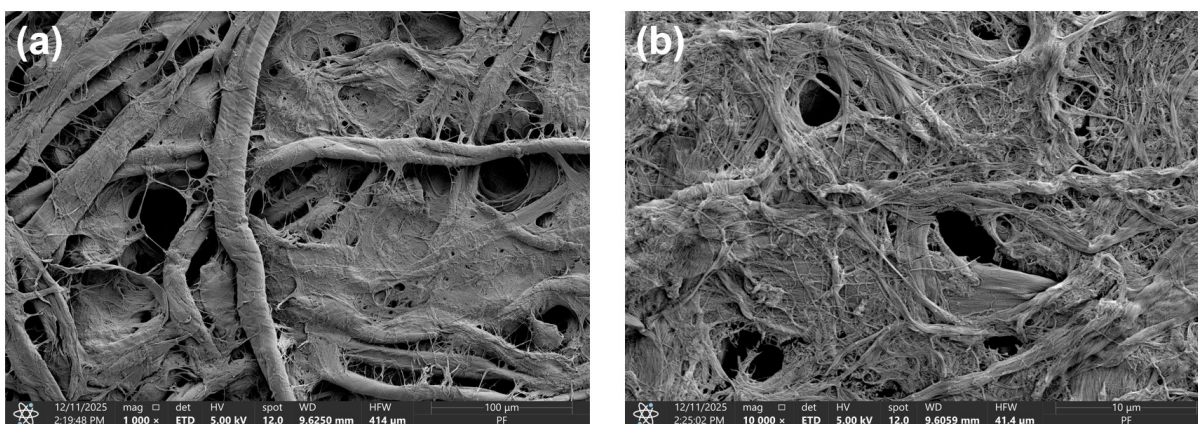


A espectroscopia no infravermelho revelou diferenças significativas na remoção do ácido trifluoroacético (TFA) em função do método de processamento das membranas de celulose/PVA/SC. Como já mencionado, o TFA apresenta uma banda característica de carbonila de éster entre $1730\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$. Nos espectros de infravermelho obtidos das amostras eletrofiadas sobre papel alumínio, é possível observar a ausência da banda referida (região em ênfase na Figura 25) em todas as amostras analisadas, resultado que difere do obtido para as membranas produzidas por *casting*. Nas amostras obtidas por *casting*, observaram-se bandas residuais do solvente mesmo após lavagem, com maior retenção nas membranas com maior teor de PVA, atribuída à elevada afinidade do TFA com os grupos hidroxila dos polímeros e à maior espessura do material, que dificulta a difusão do solvente. Por outro lado, as membranas produzidas por eletrofiação, mesmo na ausência de etapas de lavagem, apresentaram remoção eficiente do solvente durante o processo. Esse resultado pode ser atribuído à elevada área das fibras nanométricas, devido ao estiramento do jato polimérico sob campo elétrico elevado, que promove a rápida

evaporação do solvente e impede sua retenção na estrutura final. Assim, a eletrofição mostrou-se mais eficaz na obtenção de membranas livres de resíduos de TFA, independentemente da composição da blenda.

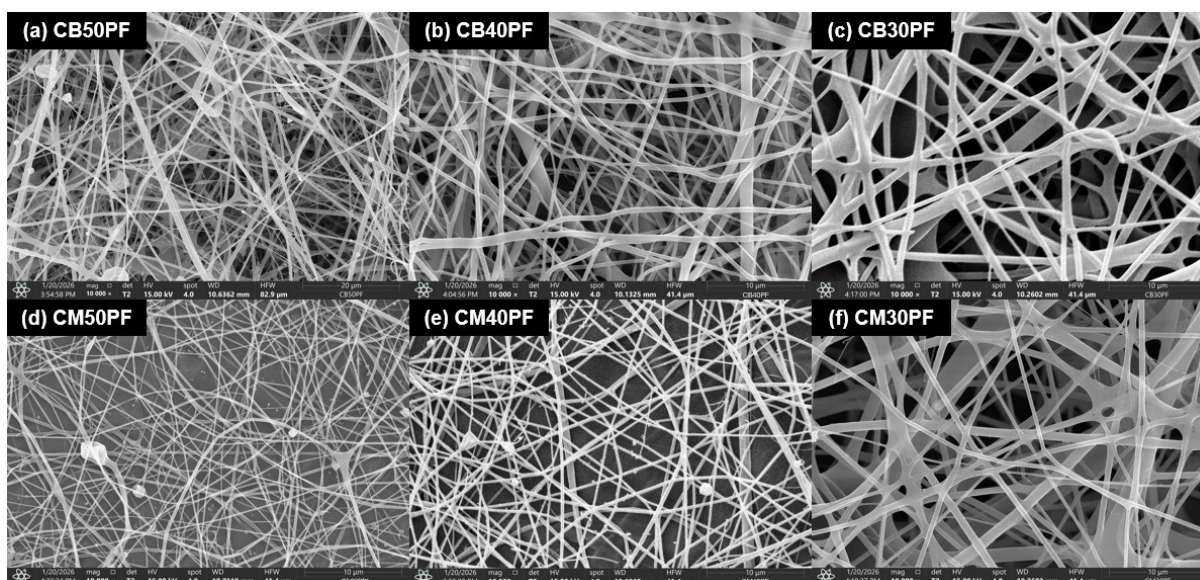
Não foi possível remover do coletor os materiais eletrofiados sobre papel alumínio. Diante dessa limitação, soluções com as mesmas composições foram eletrofiadas sobre um substrato de papel filtro (PF), de modo a obter um material constituído por fibras de celulose/PVA/SC associado a um suporte. O PF utilizado possui gramatura de 80 g m^{-2} e poros de $8 \text{ }\mu\text{m}$. Estudos de engenharia de tecidos relatam que poros na faixa de microporos podem favorecer adesão e proliferação celular, como observado em *scaffolds* com poros na média de $8 \text{ }\mu\text{m}$ que promoveram proliferação superficial de fibroblastos (Loh & Choong, 2013; Rnjak-Kovacina *et al.*, 2011). A Figura 26 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura do PF utilizado no estudo.

Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do papel filtro utilizado como substrato para eletrofição, com aumentos de (a) 1000x e (b) 10000x.



As micrografias obtidas evidenciam a morfologia fibrosa e porosa característica do papel filtro, composta por uma rede de fibras micrométricas de celulose distribuídas de forma aleatória e entrelaçadas. Na ampliação de 10000x (Figura 26b), torna-se evidente a rugosidade superficial das fibras, bem como a presença de microporos distribuídos ao longo da superfície, além de regiões com fibras mais finas, indicando uma superfície irregular e com alta área. Com o objetivo de verificar a formação de fibras sobre o substrato de PF, os materiais foram analisados por MEV (Figura 27).

Figura 27 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 10000x das fibras de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofiação sobre substrato de papel filtro (PF): (a-c) Fibras de CB/PVA/SC; (d-f) Fibras de CM/PVA/SC.



As imagens obtidas por MEV confirmaram a formação bem-sucedida de fibras sobre o substrato de PF, evidenciando a presença de estruturas fibrosas características nas superfícies analisadas. Após o processo de eletrofiação das fibras sobre o substrato de PF, as propriedades físico-químicas dos materiais resultantes foram avaliadas. Os valores obtidos para cada propriedade estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades físico-químicas (porcentagem de intumescimento, perda de massa em água, permeabilidade ao vapor de água, transmissão de vapor de água e capacidade de movimentação de fluido) das membranas de celulose/poli(álcool vinílico)/sulfato de condroitina produzidas por eletrofiação em substrato de papel filtro.

Amostra	Intumescimento (%)	PMA (%)	WVP (10^{-7}) ($g Pa^{-1} s^{-1} m^{-1}$)	WVT ($g m^{-2} 24 h^{-1}$)	CMF ($g \cdot 10 cm^{-2} \cdot 24 h^{-1}$)
PF	145,49 ± 2,16 ^a	1,78 ± 0,16 ^d	8,51 ^a	620,73 ^a	7,83 ^a
CB50PF	139,40 ± 12,31 ^a	11,81 ± 1,06 ^{bc}	3,49 ^c	341,65 ^{bc}	8,24 ^a
CB40PF	189,72 ± 16,12 ^a	8,21 ± 0,59 ^c	6,15 ^b	478,24 ^{ab}	7,96 ^a
CB30PF	130,10 ± 20,38 ^a	21,46	6,86 ^{ab}	459,36 ^b	7,40 ^a

		\pm 0,14 ^a			
CM50PF	142,75 \pm 15,93 ^a	7,22 \pm 0,92 ^c	5,82 ^b	473,08 ^b	7,46 ^a
CM40PF	145,55 \pm 31,45 ^a	13,25	3,16 ^c	198,84 ^c	7,22 ^a
		\pm 0,70 ^b			
CM30PF	132,52 \pm 18,80 ^a	22,17	2,38 ^c	208,24 ^c	7,21 ^a
		\pm 2,97 ^a			

***a,b,c,d** Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($P < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey. **PMA**: Perda de massa em água; **WVP**: Water vapor permeability; **WVT**: Water vapor transmission; **CMF**: Capacidade de movimentação de fluídos.

De acordo com os dados da Tabela 11, nota-se que as propriedades de intumescimento e capacidade de movimentação de fluídos não demonstraram diferenças significativas entre os valores apresentados pelas diferentes composições do sistema. Além disso, são observados valores equivalentes ao do próprio substrato, comportamento que sugere que a morfologia das fibras não gerou barreiras estruturais capazes de limitar o desempenho do sistema e que o substrato é o componente determinante dessas propriedades. Em relação à perda de massa em água, observa-se um aumento considerável na propriedade com o aumento da concentração de PVA na composição, o que pode ser explicado pela maior hidrofiliabilidade desse polímero. Os valores de permeabilidade e taxa de transmissão de vapor de água (WVP e WVT) evidenciam que a incorporação das fibras ao substrato ocasionou a redução dos valores em comparação com o substrato puro. Esse comportamento indica que, no caso dessa propriedade, o aumento da tortuosidade do caminho difusivo ocasionado pela incorporação das fibras foi significativo para gerar interferência no transporte de vapor.

Ao comparar o comportamento das propriedades de intumescimento e capacidade de movimentação de fluídos das membranas produzidas por *casting* e por eletrofiação em substrato de PF, observa-se que as propriedades são sensíveis à mudança de composição nas membranas produzidos por *casting* (Tabela 8), enquanto não apresentam diferenças significativas entre as composições nas membranas produzidas por eletrofiação, segundo o teste de Tukey (Tabela 11), o que pode ser atribuído às diferenças morfológicas induzidas por cada técnica de processamento e à limitação das propriedades pelo próprio substrato de papel filtro. Nas membranas produzidas por *casting*, o material forma uma matriz densa, como revelado pelas

imagens de MEV (Figura 18), enquanto as membranas produzidas por eletrofição são caracterizadas por uma estrutura altamente porosa (Figura 23).

Estudos mostram que membranas de nanofibras eletrofiadas apresentam permeação de água controlada pela estrutura porosa interconectada, que facilita o transporte de massa através dos espaços vazios, diferentemente da simples absorção dependente de interações poliméricas em membranas compactas. Em sistemas eletrofiados, o fluxo de água ocorre principalmente por permeação através dos poros e canais nanofibrilares, bem como por gradientes de concentração e capilaridade gerados pela alta área e tortuosidade da rede, o que intensifica a difusão e o fluxo capilar em comparação com materiais compactos (Liu *et al.*, 2021; Tang *et al.*, 2022). Dessa forma, as interações intermoleculares são um fator mais pronunciado na absorção de água das membranas compactas, enquanto a morfologia das nanofibras introduz um fator estrutural dominante em relação às diferenças composicionais.

Como consequência dessas diferenças morfológicas entre as duas técnicas de processamento, as membranas eletrofiadas apresentam valores superiores de permeabilidade e transmissão de vapor de água (WVP e WVT) e capacidade de movimentação de fluídos, em comparação às membranas produzidos por *casting*. Dessa forma, os materiais obtidos através da eletrofição de fibras de celulose/PVA/SC sobre substrato de PF demonstram potencial para uso clínico em casos caracterizados por alta produção de exsudato.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou uma abordagem para produzir blendas de celulose/PVA/sulfato de condroitina usando TFA como dissolução em etapa única, permitindo o processamento direto de diferentes fontes de celulose. As descobertas demonstram que a fonte de celulose e a composição da mistura influenciam a organização molecular, a estabilidade térmica e as propriedades físico-químicas. Misturas à base de CB, caracterizadas por menor cristalinidade, apresentavam maior capacidade de retenção de água, enquanto sistemas baseados em CM formavam estruturas mais densas e compactas, com resistência térmica aprimorada.

O comportamento térmico antagônico observado na maioria das composições sugere compatibilidade interfacial limitada; no entanto, proporções específicas (CM50, CB40) alcançaram maior estabilidade, indicando equilíbrio estequiométrico ótimo entre os grupos funcionais dos polímeros. Essas descobertas fornecem uma visão fundamental sobre as relações estrutura–propriedade dentro de sistemas ternários baseados em celulose processados via TFA.

A avaliação combinada do intumescimento, perda de massa em água, permeabilidade e transmissão de vapor de água (WVP e WVT) e CMF confirmou que as blendas compactas podem regular a umidade de forma eficaz, mantendo um ambiente úmido adequado para aplicações de cicatrização de feridas. As misturas CM50 e CB30 apresentaram capacidades de manuseamento de fluidos compatíveis com os requisitos clínicos para o tratamento de feridas exsudativas.

As fibras de celulose/PVA/SC apresentaram diâmetros médios influenciados tanto pela fonte de celulose quanto pela proporção de PVA nas amostras, sendo observado um aumento do diâmetro associado ao maior peso molecular dos polímeros. Os materiais obtidos por eletrofição sobre substrato de papel filtro exibiram propriedades físico-químicas significativamente distintas daquelas observadas nas blendas compactas produzidas por *casting*, evidenciando que, para esses sistemas, a morfologia das fibras exerce papel mais determinante que a própria composição.

No geral, este estudo oferece novas informações sobre as relações estrutura–propriedade em sistemas ternários à base de celulose e estabelece uma rota sustentável para a fabricação de biofilmes multifuncionais com desempenho ajustável, com forte potencial para aplicações biomédicas, como curativos para feridas.

REFERÊNCIAS

- ABUTALEB, A.; ARUNPRASANNA, V. Fabrication of biopolymer nanofibers from natural sources. *Textile Research Journal*, 92, 1694-1725, 2022. <https://doi.org/10.1177/00405175211055052>.
- AKHOUY, G. *et al.* Recent applications on biopolymers electrospinning: strategies, challenges and way forwards. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 62, 1754-1775, 2023. <https://doi.org/10.1080/25740881.2023.2234459>.
- ALVES, L. *et al.* Dissolution state of cellulose in aqueous systems. 2. Acidic solvents. *Carbohydrate Polymers*, 151, 707-715, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.015>.
- ALVES, L. *et al.* On the role of hydrophobic interactions in cellulose dissolution and regeneration: Colloidal aggregates and molecular solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 483, 257-263, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.011>.
- ASIRI, A. *et al.* Epidermal and fibroblast growth factors incorporated polyvinyl alcohol electrospun nanofibers as biological dressing scaffold. *Scientific Reports*, 11, 5634, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85149-x>.
- ATALLA, R.; VANDERHART, D. Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. *Science*, 223, 4633, 283-285, 1984. <https://doi.org/10.1126/science.223.4633.283>.
- AULIN, C. *et al.* Nanoscale Cellulose Films with Different Crystallinities and Mesostructures – Their Surface Properties and Interaction with Water. *Langmuir*, 25, 13, 7675-7685, 2009. <https://doi.org/10.1021/la900323n>.
- BANAEYAN, R. *et al.* Polydopamine-based surface functionalization of watermelon rind as a 3D nanofibrous cellulose scaffold for osteogenesis. *Cellulose*, 33, 443-461, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05611-z>.
- BARJASTEH, M. *et al.* Improved biological activities of dual nanofibrous chitosan/bacterial cellulose wound dressing by a novel silver-based metal-organic framework. *Surfaces and Interfaces*, 36, 102631, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102631>.
- BAYIR, E. *et al.* Production of hydroxyapatite-bacterial cellulose composite scaffolds with enhanced pore diameters for bone tissue engineering applications. *Cellulose*, 26, 9803- 9817, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02763-9>.
- BELTON, P. *et al.* High-Resolution Solid-State ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Tunicin, an Animal Cellulose. *Macromolecules*, 22, 1615-1617, 1989. <https://doi.org/10.1021/ma00194a019>.
- BIANCHI, E. *et al.* Chondroitin sulfate and caseinophosphopeptides doped

polyurethane-based highly porous 3D scaffolds for tendon-to-bone regeneration. *International Journal of Pharmaceutics*, 652, 123822, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2024.123822>.

BIERMANN, O. *et al.* Hydrophilicity and Lipophilicity of Cellulose Crystal Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 3822-3825, 2001. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011015\)40:20%3C3822::AID-ANIE3822%3E3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011015)40:20%3C3822::AID-ANIE3822%3E3.0.CO;2-V).

BOATENG, J. *et al.* Wound healing dressings and drug delivery systems: a review. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97, 2892-2923, 2008. <https://doi.org/10.1002/jps.21210>.

BRIOIS, B. *et al.* $\alpha \rightarrow \beta$ transition of cellulose under ultrasonic radiation. *Cellulose*, v. 20, p. 597-603, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9866-x>. Acesso em: 13 dez. 2024.

BRISOLA, J. Desenvolvimento, caracterização e potenciais aplicações de blendas de celulose/sulfato de condroitina. 2024. 140. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024. Disponível em: <https://repositorio.uel.br/items/84845821-8a8c-4f76-87d0-c19d2131de7c>. Acesso em: 25 fev. 2026.

BRISOLA, J. *et al.* Swelling kinetics of cellulose / chondroitin sulfate membranes crosslinked with borax. *Cellulose*, 32, 775-796, 2025. <https://doi.org/10.1007/s10570-024-06264-2>.

CAO, Y. *et al.* Biomimetic injectable and bilayered hydrogel scaffold based on collagen and chondroitin sulfate for the repair of osteochondral defects. *International Journal of Biological Macromolecules*, 257, 128593, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128593>.

CASPER, C. *et al.* Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. *Macromolecules*, 37, 573-578, 2003. <https://doi.org/10.1021/ma0351975>.

CHEN, P. *et al.* α to β mechano-conversion and amorphization in native cellulose simulated by crystal bending. *Cellulose*, 25, 4345-4355, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1860-x>.

CHEN, X. *et al.* Preparation and Physicochemical Properties of Blend Films of Feather Keratin and Poly(vinyl alcohol) Compatibilized by Tris(hydroxymethyl)aminomethane. *Polymers*, 10, 1054, 2018. <https://doi.org/10.3390/polym10101054>.

CHEN, Y. *et al.* Asymmetric Polyurethane Membrane with In Situ-Generated Nano-TiO₂ as Wound Dressing. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 1532-1541, 2010. <https://doi.org/10.1002/app.32813>.

CHIAOPRAKOBKIJ, N. *et al.* Characterization and biocompatibility of bacterial cellulose/alginate composite sponges with human keratinocytes and gingival fibroblasts. *Carbohydrate Polymers*, 85, 548-553, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.011>.

CICHOSZ, S.; MASEK, A. IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure. *Materials*, 13, 4573, 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13204573>.

CIOLACU, D.; KOVAC, J.; KOKOL, V. The effect of the cellulose-binding domain from *Clostridium cellulovorans* on the supramolecular structure of cellulose fibers. *Carbohydrate Research*, 345, 621-630, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.023>.

COATS, A.; REDFERN, J. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 201, 68-69, 1964. <https://doi.org/10.1038/201068a0>.

CROUCH, S.; INGLE JR., J. *Spectrochemical Analysis*. New Jersey: Prentice-Hall, 1988.

DAI, L. *et al.* Highly stretchable, self-adhesive, and biocompatible cellulose/chitosan based double network hydrogel for wound dressing. *Carbohydrate Polymers*, 366, 123869, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2025.123869>.

DANG, R. *et al.* Preparation of bacterial cellulose-based antimicrobial materials and their applications in wound dressing: A review. *Materials & Design*, 253, 113820, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.113820>.

DE PRISCO, N. *et al.* Preparation, physico-chemical characterization, and optical analysis of polyvinyl alcohol-based films suitable for protected cultivation. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 622-632, 2002. <https://doi.org/10.1002/app.10912>.

DEITZEL, J. *et al.* The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42, 261-272, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00250-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00250-0).

DING, M. *et al.* Antibacterial and hemostatic polyvinyl alcohol/microcrystalline cellulose reinforced sodium alginate breathable dressing containing *Euphorbia humifusa* extract based on microfluidic spinning technology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 239, 124167, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124167>.

DING, Y. *et al.* Theories and Principles behind Electrospinning. In: LIU, Y.; WANG, C. (eds.). *Advanced Nanofibrous Materials Manufacture Technology Based On Electrospinning*. Boca Raton: CRC Press, 2019.

DOSHI, J.; RENEKER, D. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, 35, 151-160, 1995. [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(95\)00041-8](https://doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8).

EL-GHOUL, Y.; ALTUWAYJIRI, A.; ALHARBI, G. Synthesis and characterization of new electrospun medical scaffold-based modified cellulose nanofiber and bioactive natural propolis for potential wound dressing applications. *RSC Advances*, 14, 26183-26197, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4RA04231J>.

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40, 4585-4592, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00068-3).

FRENCH, A. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 21, 885-896, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>.

GAO, X. *et al.* Fabrication of regenerated cellulose films by DMAc dissolution using parenchyma cells via low-temperature pulping from Yunnan-endemic bamboos. *Industrial Crops & Products*, 160, 113116, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113116>.

GOPALAN, G.; ANAS, S. Structural, Morphological, and Textural Properties of Biopolymers. In: THOMAS, S. *et al.* (eds.). *Handbook of Biopolymers*. Springer: Singapura, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-981-19-0710-4>.

GOMES, D. *et al.* Characterization of an Electrospinning Process using Different PAN/DMF Concentrations. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, 206-211, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282007000300009>.

GILBERT, R.; KADLA, J. Polysaccharides – Cellulose. In: KAPLAN, D. (ed.). *Biopolymers from Renewable Sources*. Heidelberg: Springer, 1998. *E-book*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8>.

GROENINCKX, G.; VANNESTE, M.; EVERAERT, V. Crystallization, morphological structure, and melting of polymer blends. In: UTRACKI, L. (ed.). *Polymer Blends Handbook*. Vol. 1. Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2002.

GU, J.; WANG, L. Regulation of Electrospun Fiber Structure. In: WANG, L.; QIN, X. (eds.). *Electrospinning: Fundamentals, Methods, and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2024.

GUO, F.; ALTANER, C. Molecular deformation of wood and cellulose studied by near infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 197, 1–8, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.064>.

GUO, L. *et al.* Biocompatible scaffolds constructed by chondroitin sulfate microspheres conjugated 3D-printed frameworks for bone repair. *Carbohydrate Polymers*, 299, 120188, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120188>.

GUZMAN-PUYOL, S. *et al.* Effect of trifluoroacetic acid on the properties of polyvinyl alcohol and polyvinyl alcohol–cellulose composites. *Chemical Engineering Journal*, 277, 242-251, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.092>.

HAN, J.; SEO, Y. Comparison of Cellulose Dissolution Behavior by Alkaline and Sulfuric Acid Solvents and Their Films' Physical Properties. *Materials*, 14, 5273, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14185273>.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Chichester, New York and UK: John Wiley & Sons, 1999.

HE, Z. *et al.* Electrospun PVDF Nanofibers for Piezoelectric Applications: A Review of the Influence of Electrospinning Parameters on the β Phase and Crystallinity Enhancement. *Polymers*, 13, 174-196, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13020174>.

HEINZE, T.; EL SEOUD, O.; KOSCHELLA, A. *Cellulose Derivatives: Synthesis, Structure and Properties*. Springer, 2018. *E-book*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-73168-1>.

HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Solvents Applied in the Field of Cellulose Chemistry – A Mini Review. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15, 84-90, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000200005>.

HISHIKAWA, Y.; TOGAWA, E.; KONDO, T. Characterization of individual hydrogen bonds in crystalline regenerated cellulose using resolved polarized ftir spectra. *ACS Omega*, 2, 1469–1476, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00364>.

HO, K.; KALE, L.; MONTGOMERY, S. Melt strength of linear low-density polyethylene/low-density polyethylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1408-1418, 2002. <https://doi.org/10.1002/app.10677>.

HOFSTETTER, K.; HINTERSTOISSER, B.; SALMEN, L. Moisture uptake in native cellulose – the roles of different hydrogen bonds: a dynamic FT-IR study using Deuterium exchange. *Cellulose*, 13, 131–145, 2006. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9055-2>.

HORII, F. *et al.* Transformation of Native Cellulose Crystals Induced by Saturated Steam at High Temperatures. *Macromolecules*, 20, 2946-2949, 1987. <https://doi.org/10.1021/ma00177a052>.

HORII, F.; HIRAI, A.; KITAMARU, R. CP/MAS ^{13}C NMR Spectra of the Crystalline Components of Native Celluloses. *Macromolecules*, 20, 2117-2120, 1987. <https://doi.org/10.1021/ma00175a012>.

HUANG, K. *et al.* Wood cellulose films regenerated from NaOH/urea aqueous solution and treated by hot pressing for food packaging application. *Food Bioscience*, 50, 102177, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.102177>.

HUANG, K. *et al.* Wood cellulose films with different foldabilities triggered by dissolution and regeneration from concentrated H₂SO₄ and NaOH/urea aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 273, 133141, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133141>.

Ibá. INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Relatório Anual de 2025. Disponível

em: https://iba.org/wp-content/uploads/2025/10/IBA_relatorio_digital_POR.pdf.
Acesso em: 24 fev. 2026.

ISLAM, M. *et al.* A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications. *Springer Nature Applied Sciences*, 1, 1248, 2019.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1288-4>.

JIPA, I. *et al.* Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)-bacterial cellulose films. *Chemical Papers*, 66, 138-143, 2012. <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0068-4>.

JONES, V.; GREY, J.; HARDING, K. Wound dressings. *BMJ*, 332, 777-780, 2006.
<https://doi.org/10.1136/bmj.332.7544.777>.

JOY, J. *et al.* Gelatin – Oxidized carboxymethyl cellulose blend based tubular electrospun scaffold for vascular tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1922-1935, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.071>.

JUNQUEIRA, L.; CARNEIRO, J. *Histologia Básica*. 10. ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan, 2004.

KAMIDE, K. *Cellulose and Cellulose Derivatives: Molecular Characterization and its Applications*. Elsevier, 2005. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-82254-3.X5000-0>.

KE, Y.; WANG, Y.; XU, W. The influence of NaOH/urea treatment on the transfer law of water in cotton fabric. *Industrial Crops & Products*, 218, 118961, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118961>.

KEPLINGER, T. *et al.* Wood Derived Cellulose Scaffolds – Processing and Mechanics. *Advanced Materials*, 33, 2001375, 2021.
<https://doi.org/10.1002/adma.202001375>.

KEPPELER, N. *et al.* Cellulose dissolution in mixtures of ionic liquids and molecular solvents: The fruitful synergism of experiment and theory. *Journal of Molecular Liquids*, 386, 122490, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122490>.

KHAN, J. *et al.* Applications of co-axial electrospinning in the biomedical field. *Next Materials*, 3, 100138, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100138>.

KIKUCHI, K. *et al.* Influence of hydrostatic pressure during gelation on physicochemical properties of cellulose hydrogels prepared from ionic liquid/DMSO solution. *Journal of Molecular Liquids*, 381, 121810, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121810>.

KIMURA, V. *et al.* The effect of andiroba oil and chitosan concentration on the physical properties of chitosan emulsion film. *Polímeros*, 26, 168-175, 2016.
<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2013>.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material.

Angewandte Chemie, 44, 3358-3393, 2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>.

KO, F. Nanofiber Technology. In: GOGOTSI, Y. *Nanotubes and Nanofibers*. Boca Raton: CRC Press, 2006.

KOLPAK, F.; WEIH, M.; BLACKWELL, J. Mercerization of Cellulose: 1. Determination of the structure of Mercerized cotton. *Polymer*, 19, 123-131, 1978. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90027-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90027-7).

KOVALENKO, V. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. *Russian Chemical Reviews*, 79, 231-241, 2010. <https://doi.org/10.1070/rc2010v079n03abeh004065>.

LAMKE, L.; NILSSON, G.; REITHNER, H. The evaporative water loss from burns and the water-vapour permeability of grafts and artificial membranes used in the treatment of burns. *Burns*, 3, 159-165, 1977. [https://doi.org/10.1016/0305-4179\(77\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0305-4179(77)90004-3).

LANGAN, P.; NISHIYAMA, Y.; CHANZY, H. X-ray Structure of Mercerized Cellulose II at 1 Å Resolution. *Biomacromolecules*, 2, 410-416, 2001. <https://doi.org/10.1021/bm005612g>.

LANGAN, P.; NISHIYAMA, Y.; CHANZY, H. A Revised Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose II from a Neutron Fiber Diffraction Analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 121, 9940-9946, 1999. <https://doi.org/10.1021/ja9916254>.

LENG, Q. *et al.* Curcumin nanoparticles incorporated in PVA/collagen composite films promote wound healing. *Drug Delivery*, 27, 1676-1685, 2020. <https://doi.org/10.1080/10717544.2020.1853280>.

LI, W.-J. *et al.* Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research*, 60, 613-621, 2002. <https://doi.org/10.1002/jbm.10167>

LI, X. *et al.* A collagen/nanocellulose/lignin hydrogel dressing mimicking to the plant cell wall for enhanced wound healing and bacterial inhibition. *Industrial Crops and Products*, 228, 120872, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.120872>.

LI, X. *et al.* A chondroitin sulfate based injectable hydrogel for delivery of stem cells in cartilage regeneration. *Biomaterials Science*, 9, 4139-4148, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1BM00482D>.

LI, Y. *et al.* Nanocomposite Film Containing Fibrous Cellulose Scaffold and Ag/TiO₂ Nanoparticles and Its Antibacterial Activity. *Polymers (Basel)*, 10, 1052, 2018. <https://doi.org/10.3390/polym10101052>.

LIDE, D. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 95th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

LIEBERT, T. Readily hydrolysable cellulose esters as intermediates for the regioselective derivatization of cellulose; II. Soluble, highly substituted cellulose trifluoroacetates. *Cellulose*, 1, 249-258, 1994. <https://doi.org/10.1007/BF00812508>.

LINDMAN, B.; KARLSTRÖM, G.; STIGSSON, L. On the mechanism of dissolution of cellulose. *Journal of Molecular Liquids*, 156, 76-81, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.04.016>.

LIU, B. *et al.* Mechanism of cellulose regeneration from its ionic liquid solution as revealed by infrared spectroscopy. *Polymer*, 257, 125280, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125280>.

LIU, Q. *et al.* Green and cost-effective synthesis of flexible, highly conductive cellulose nanofiber/reduced graphene oxide composite film with deep eutectic solvent. *Carbohydrate Polymers*, 272, 118514, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118514>.

LIU, S. *et al.* Kinetics of viscosity decrease by cellulase treatment of bleached hardwood kraft-based dissolving pulp. *BioResources*, 10, 2418-2424, 2015. <https://doi.org/10.15376/biores.10.2.2418-2424>.

LIU, W. *et al.* Electrospun membranes as a porous barrier for molecular transport: membrane characterization and release assessment. *Pharmaceutics*, 13, 916, 2021. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13060916>.

LIU, Z. *et al.* Electrospun jets number and nanofiber morphology effected by voltage value: numerical simulation and experimental verification. *Nanoscale Research Letters*, 14, 310, 2019. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3148-y>.

LIZYMOL, P.; THOMAS, S. Thermal behaviour of polymer blends: a comparison of the thermal properties of miscible and immiscible systems. *Polymer Degradation and Stability*, 41, 59-64, 1993. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90061-M](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90061-M).

LOH, Q. L.; CHOONG, C. Three-dimensional scaffolds for tissue engineering applications: role of porosity and pore size. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 19, 485-502, 2013. <https://doi.org/10.1089/ten.teb.2012.0437>

LOVE, S. *et al.* Cellulose solubility in ionic liquids and regeneration in water and hydrogen peroxide solution: a comparative examination of morphology and physicochemical properties. *Cellulose*, 30, 6149-6162, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05258-w>.

LU, C. *et al.* Computer simulation of electrospinning. Part I. Effect of solvent in electrospinning. *Polymer*, 47, 915-921, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.090>.

LUCAS, E.; SOARES, B.; MONTEIRO, E. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MA, Y. *et al.* A fresh perspective on dissociation mechanism of cellulose in

DMAc/LiCl system based on Li bond theory. *International Journal of Biological Macromolecules*, 268, 131729, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131729>.

MADANI, M. *et al.* Functionalized cellulose nanocrystals reinforced PLA-gelatin electrospun fibers for potential antibacterial wound dressing and coating applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 287, 138389, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.138389>.

MARCHESSAULT, R.; LIANG, C. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. III Mercerized Cellulose. *Journal of Polymer Science*, 43, 71–84. <https://doi.org/10.1002/pol.1960.1204314107>.

MARCHESSAULT, R.; SUNDARARAJAN, P. Cellulose. In: ASPINALL, G. *The Polysaccharides*. Vol. 2. Academic Press, 1983. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-065602-8.50007-8>.

MAZEAU, K.; HEUX, L. Molecular Dynamics Simulations of Bulk Native Crystalline and Amorphous Structures of Cellulose. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2394-2403, 2003. <https://doi.org/10.1021/jp0219395>.

MEDRONHO, B. *et al.* Rationalizing cellulose (in)solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. *Cellulose*, 19, 581-587, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9644-6>.

MEGELSKI, S. *et al.* Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. *Macromolecules*, 35, 8456-8466, 2002. <https://doi.org/10.1021/ma020444a>.

MENNINI, N. *et al.* Quality of wound dressings: a first step in establishing shared criteria and objective procedures to evaluate their performance. *Journal of Wound Care*, 25, 428-437, 2016. <https://doi.org/10.12968/jowc.2016.25.8.428>.

MERCANTE, L.; CORRÊA, D. Eletrofição: Histórico e Fundamentos. In: MERCANTE, L.; CORRÊA, D. (org.). *Eletrofição e nanofibras: fundamentos e aplicações*. Ponta Grossa: Atena Editora, 2023. *E-book*. <https://doi.org/10.22533/at.ed.528231312>.

MERCANTE, L. *et al.* Eletrofição: Parâmetro e configuração de sistema, tipos de fibras e métodos de modificação. In: MERCANTE, L.; CORRÊA, D. (org.). *Eletrofição e nanofibras: fundamentos e aplicações*. Ponta Grossa: Atena Editora, 2023. *E-book*. <https://doi.org/10.22533/at.ed.528231312>.

MI, H. *et al.* Carbon nanotube (CNT) and nano fibrillated cellulose (NFC) reinforcement effect on thermoplastic polyurethane (TPU) scaffolds fabricated via phase separation using dimethyl sulfoxide (DMSO) as solvent. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 62, 417-427, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.05.026>.

MINSART, M. *et al.* Commercial wound dressings for the treatment of exuding wounds: an in-depth physico-chemical comparative study. *Burns & Trauma*, 10, ID

tkac024, 2022. <https://doi.org/10.1093/burnst/tkac024>.

MINUS, M.; CHAE, H.; KUMAR, S. Single wall carbon nanotube templated oriented crystallization of poly(vinyl alcohol). *Polymer*, 47, 3705-3710, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.076>.

MIRBAGHERI, M. *et al.* Chitosan-based electrospun nanofibers for diabetic foot ulcer management; recent advances. *Carbohydrate Polymers*, 313, 120512, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120512>.

MISHRA, R. *et al.* Fundamental of polymer blends and its thermodynamics. *In*: MISHRA, R.; THOMAS, S.; KALARIKKAL, N. (eds.). *Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends*. Woodhead Publishing, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101991-7.00002-9>.

MORRISON, I.; STEWART, D. Plant Cell Wall Fragments Released on Solubilisation in Trifluoroacetic Acid. *Phytochemistry*, 49, 1555-1563, 1998. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(98\)00244-1](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(98)00244-1).

NEHLS, I. *et al.* Characterization of cellulose and cellulose derivatives in solution by high resolution ¹³C-NMR spectroscopy. *Progress in Polymer Science*, 19, 29-78, 1994. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)90037-X](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)90037-X).

NELSON, M.; O'CONNOR, R. Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part I. Spectra of Lattice Types I, II, III and of Amorphous Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 8, 1311-1324, 1964. <https://doi.org/10.1002/app.1964.070080322>.

NISHIYAMA, Y. *et al.* Looking at hydrogen bonds in cellulose. *Acta Crystallographica D*, 66, 1172-1177, 2010. <https://doi.org/10.1107/s0907444910032397>.

NISHIYAMA, Y. *et al.* Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 14300-14306, 2003. <https://doi.org/10.1021/ja037055w>.

NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 9074-9082, 2002. <https://doi.org/10.1021/ja0257319>.

NOBLES JR., D.; BROWN JR., M. Many paths up the mountain: Tracking the evolution of cellulose biosynthesis. *In*: BROWN JR., M.; SAXENA, I. (eds.). *Cellulose: Molecular and Structural Biology. E-book*. The Netherlands: Springer, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5380-1>.

NWE, N.; FURUIKE, T.; TAMURA, H. Selection of a biopolymer based on attachment, morphology and proliferation of fibroblast NIH/3T3 cells for the development of a biodegradable tissue regeneration template: Alginate, bacterial cellulose and gelatin. *Process Biochemistry*, 45, 457-466, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.11.002>.

PARK, S. *et al.* Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, 3, 10, 2010. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>.

PEREZ-PUYANA, V. *et al.* Enabling low molecular weight electrospinning through binary solutions of polymer blends. *Next Materials*, 6, 100306, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100306>.

PHISALAPHONG, M.; SUWANMAJO, T.; TAMMARATE, P. Synthesis and characterization of bacterial cellulose/alginate blend membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 3419-3424, 2007. <https://doi.org/10.1002/app.27411>.

PINKERT, A.; MARSH, K.; PANG, S. Reflections on the Solubility of Cellulose. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 49, 11121-11130, 2010. <https://doi.org/10.1021/ie1006596>.

POLEZ, R. *et al.* Electrospinning of cellulose carboxylic esters synthesized under homogeneous conditions: Effects of the ester degree of substitution and acyl group chain length on the morphology of the fabricated mats. *Journal of Molecular Liquids*, 339, 116745, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116745>.

RAMESH, P. *et al.* Engineering cryoelectrospun elastin-alginate scaffolds to serve as stromal extracellular matrices. *Biofabrication*, 14, 035010, 2022. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/ac6b34>.

RAMOS, L. *et al.* A physical organic chemistry approach to dissolution of cellulose: effects of cellulose mercerization on its properties and on the kinetics of its decrystallization. *Arkivoc*, 7, 416-425, 2011. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0012.734>.

REFATE, A. *et al.* Influence of electrospinning parameters on biopolymers nanofibers, with emphasis on cellulose & chitosan. *Heliyon*, 9, e17051, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17051>.

RIAZI, K. *et al.* Polystyrene comb architectures as model systems for the optimized solution electrospinning of branched polymers. *Polymer*, 104, 240-250, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.032>.

RNJAK-KOVACINA, J. *et al.* Tailoring the porosity and pore size of electrospun synthetic human elastin scaffolds for dermal tissue engineering. *Biomaterials*, 32, 6729-6736, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.05.065>

ROBESON, L. *Polymer Blends: A Comprehensive Review*. München: Carl Hanser Verlag, 2007.

ROSTAMI, M. *et al.* Development of resveratrol loaded chitosan-gellan nanofiber as a novel gastrointestinal delivery system. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 698-705, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.187>.
SADEGHI, A.; PEZESHKI-MODARESS, M.; ZANDI, M. Electrospun polyvinyl

alcohol/gelatina/chondroitin sulfate nanofibrous scaffold: Fabrication and in vitro evaluation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 1248-1256, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.002>.

SAEDI, S. *et al.* Fully transparent and flexible antibacterial packaging films based on regenerated cellulose extracted from ginger pulp. *Industrial Crops & Products*, 197, 116554, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116554>.

SALEHI, A. *et al.* Cabbage-derived three-dimensional cellulose scaffold-induced osteogenic differentiation of stem cells. *Journal of Cellular Physiology*, 236, 5306-5316, 2021. <https://doi.org/10.1002/jcp.30239>.

SARKO, A.; SOUTHWICK, J.; HAYASHI, J. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 7. Crystal Structure of Cellulose III₁ and Its Relationship to Other Cellulose Polymorphs. *Macromolecules*, 9, 857-863, 1976. <https://doi.org/10.1021/ma60053a028>.

SARKO, A.; MUGGLI, R. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. III. *Valonia* Cellulose and Cellulose II. *Macromolecules*, 7, 486-494, 1974. <https://doi.org/10.1021/ma60040a016>.

SAYED, N. *et al.* High molecular weight cellulose acetate membrane electrospinning: Parameters experimental optimization. *Materials Today: Proceedings*. No prelo. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.323>.

SCHNABELRAUCH, M. *et al.* Readily hydrolysable cellulose esters as intermediates for the regioselective derivatization of cellulose, 1. Synthesis and characterization of soluble, low-substituted cellulose formats. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 198, 155-164, 1992. <https://doi.org/10.1002/apmc.1992.051980113>.

SCHWANNINGER, M. *et al.* Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, 36, 23-40, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2004.02.003>.

SHARMA, S. *et al.* Dual antibacterial and anti-inflammatory efficacy of a chitosan-chondroitin sulfate-based *in-situ* forming wound dressing. *Carbohydrate Polymers*, 298, 120126, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120126>.

SHYNA, S. *et al.* A nonadherent chitosan-polyvinyl alcohol absorbent wound dressing prepared via controlled freeze-dry technology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 129-140, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.292>.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SOLOMON, F.; CIUTA, Z. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. *Journal of Applied Polymer Science*, 6, 683-686, 1962.

SOLTANI, M. *et al.* Evaluation of curcumin release from wound dressing based on gelatin and sturgeon-derived chondroitin sulfate. *Materials Today Communications*, 35, 106167, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106167>.

SONG, S. *et al.* A bacterial cellulose/polyvinyl alcohol/nitro graphene oxide double layer network hydrogel efficiency antibacterial and promotes wound healing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 269, 131957, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131957>.

SONI, N. *et al.* Study on electrospinning of polyvinyl alcohol nanofibers loaded with carotenoids for enhanced stability and its multifarious applications. *Discover Chemistry*, 2, 57, 2025. <https://doi.org/10.1007/s44371-025-00132-z>.

SOUZA, I. *et al.* Development of pH-sensitive wound dressings using PVA/PAA hydrogels and bioactive glass nanoparticles doped with cerium and cobalt. *Materials Today Communications*, 38, 107981, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107981>.

SU, H. *et al.* High-tensile regenerated cellulose films enabled by unexpected enhancement of cellulose dissolution in cryogenic aqueous phosphoric acid. *Carbohydrate Polymers*, 277, 118878, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118878>.

SUGIYAMA, J.; PERSSON, J.; CHANZY, H. Combined Infrared and Electron Diffraction Study of the Polymorphism of Native Celluloses. *Macromolecules*, 24, 2461-2466, 1991. <https://doi.org/10.1021/ma00009a050>.

SYED, M. *et al.* Current issues and potential solutions for the electrospinning of major polysaccharides and proteins: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126735, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126735>.

TANG, Y. *et al.* Electrospun nanofiber-based membranes for water treatment. *Polymers*, 14, 2004, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14102004>

THOMAS, S. *et al.* Natural Fibres: Structure, Properties and Applications. In: KALIA, S.; KAITH, B.; KAUR, I. (eds.). *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites. E-book*. Springer, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7>.

THOMAS, S.; YOUNG, S. Exudate-handling mechanisms of two foam-film dressings. *Journal of Wound Care*, 17, 309-315, 2008. <https://doi.org/10.12968/jowc.2008.17.7.30524>.

TURBAK, A.; HAMMER, R.; DAVIES, R.; PORTNOY, N. A Critical Review of Cellulose Solvent Systems. In: TURBAK, A. (ed.). *Solvent Spun Rayon, Modified Cellulose Fibers and Derivatives*. ACS Symposium Series, 1977.

TUDOROIU, E. *et al.* Design and evaluation of new wound dressings based on collagen-cellulose derivatives. *Materials & Design*, 236, 112469, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112469>.

UTRACKI, L. *Polymer Blends Handbook*. Vol. 1. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002.

VAZ JR., S. *Analytical Techniques and Method for Biomass*. *E-book*. Springer, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41414-0>.

VENUS, M.; WATERMAN, J.; MCNAB, I. Basic physiology of the skin. *Basic Science*, 29, 471-474, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.mpsur.2011.06.010>.

VIVEIROS, M. *et al.* Physical, functional and biochemical features of Nanoskin® bacterial cellulose scaffold as a potential carrier for cell transference. *Materials Letters*, 308, 131109, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131109>.

VRIEZE, S. *et al.* The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of Materials Science*, 44, 1357-1362, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3010-6>.

WADA, M.; HEUX, L.; SUGIYAMA, J. Polymorphism of Cellulose I Family: Reinvestigation of Cellulose IV₁. *Biomacromolecules*, 5, 1385-1391, 2004. <https://doi.org/10.1021/bm0345357>.

WADA, M. *et al.* Improved Structural Data of Cellulose III₁ Prepared in Supercritical Ammonia. *Macromolecules*, 34, 1237-1243, 2001. <https://doi.org/10.1021/ma001406z>.

WAN, Y. *et al.* Synthesis and characterization of hydroxyapatite-bacterial cellulose nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66, 1825-1832, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.027>.

WANG, H. *et al.* Preparation and performance of regenerated cellulose/poly(lactic acid) non-leaching antibacterial composite membrane. *International Journal of Biological Macromolecules*, 311, 143960, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.143960>.

WERTZ, J.L.; MERCIER, J.; BÉDUÉ, O. *Cellulose Science and Technology*. New York: EPFL Press, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5380-1>.

WOHLERT, M. *et al.* Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything. *Cellulose*, 29, 1-23, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04325-4>.

WONG, P. *Physical Evaluation of a Hydrogel as a Burn Wound Dressing*. MSc Thesis, University of Strathclyde, 1980.

WU, P. *et al.* In vitro assessment of water vapour transmission of synthetic wound dressings. *Biomaterials*, 16, 171-175, 1995. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)92114-I](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)92114-I).

WU, X. *et al.* Production of cellulose nanofibrils and films from elephant grass using deep eutectic solvents and a solid acid catalyst. *RSC Advances*, 11, 14071-14078,

2021. <https://doi.org/10.1039/D1RA02259H>.

XU, R. *et al.* Controlled water vapor transmission rate promotes wound-healing via wound re-epithelialization and contraction enhancement. *Scientific Reports*, 6, 24596, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep24596>.

XU, W. *et al.* Covalent and biodegradable chitosan-cellulose hydrogel dressing containing microspheres for drug delivery and wound healing. *Materials Today Communications*, 33, 104163, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104163>.

XU, Z. *et al.* Morphological and swelling behavior of cellulose nanofiber (CNF)/poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogels: poly(ethylene glycol) (PEG) as porogen. *RSC Advances*, 6, 43626-43633, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA03620A>.

YAHYA, R.; ALHARBI, N. Biosynthesized silver nanoparticles-capped chondroitin sulfate nanogel targeting microbial infections and biofilms for biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127080, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127080>.

YAN, J.; KANG, W.; CHENG, B. Guiding Parameters for Electrospinning Process. In: LIU, Y.; WANG, C. (eds.). *Advanced Nanofibrous Materials Manufacture Technology Based On Electrospinning*. Boca Raton: CRC Press, 2019.

YANG, F. *et al.* Full-thickness osteochondral defect repair using a biodegradable bilayered scaffold of porous zinc and chondroitin sulfate hydrogel. *Bioactive Materials*, 32, 400-414, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2023.10.014>.

YANG, K. *et al.* Bioinspired collagen-gelatin-hyaluronic acid-chondroitin sulfate tetra-copolymer scaffold biomimicking native cartilage extracellular matrix facilitates chondrogenesis of human synovium-derived stem cells. *International Journal of Biological Macromolecules*, 240, 124400, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124400>.

YANG, X. *et al.* Polymer Films from Cellulose Nanofibrils – Effects of Interfibrillar Interphase on Mechanical Behavior. *Macromolecules*, 54, 4443-4452, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00305>.

YU, D. *et al.* Coaxial electrospinning with sodium dodecylbenzene sulfonate solution for high quality polyacrylonitrile nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, 161-168, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.063>.

YU, H.; LANOT, A.; MAO, N. The relationship between molecular weight of bacterial cellulose and the viscosity of its copper (II) ethylenediamine solutions. *Cellulose*, 31, 7973-7992, 2024. <https://doi.org/10.1007/s10570-024-06106-1>.

ZACCARON, S. *et al.* An improved, less erroneous protocol for the classical “cuen”, “cuoxam” or “cadoxen” viscosity measurements of pulps. *Cellulose*, 29, 3733-3744, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04505-w>.

ZHANG, X. *et al.* Cellulose modification by recyclable swelling solvents. *Biotechnology for Biofuels*, 11, 191, 2018. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1191-Z>.

ZHANG, Y. *et al.* A Transition from Cellulose Swelling to Cellulose Dissolution by o-Phosphoric Acid: Evidence from Enzymatic Hydrolysis and Supramolecular Structure. *Biomacromolecules*, 7, 644-648, 2006. <https://doi.org/10.1021/bm050799c>.

ZHAO, H. *et al.* Inverse Temperature-Dependent Pathway of Cellulose Decrystallization in Trifluoroacetic Acid. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 5295-5300, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp070253f>.

ZHENG, Z. *et al.* An ultrathin natural cellulose based hydrogel membrane for the high-performance quasi-solid-state zinc-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 475, 146314, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146314>.

ZHIJIANG, C.; CHENGWEI, H.; GUANG, Y. Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/bacterial cellulose composite porous scaffold: Preparation, characterization and biocompatibility evaluation. *Carbohydrate Polymers*, 87, 1073-1080, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.037>.

ZHIJIANG, C.; JAEHWAN, K. Bacterial cellulose/poly(ethylene glycol) composite: characterization and first evaluation of biocompatibility. *Cellulose*, 17, 83-91, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9362-5>.

ZHOU, F. *et al.* Silk fibroin-chondroitin sulfate scaffold with immuno-inhibition property for articular cartilage repair. *Acta Biomaterialia*, 63, 64-75, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.09.005>.

ZUGENMAIER, P. *Crystalline Cellulose and Cellulose Derivatives: Characterization and Structures*. Heidelberg, Germany: Springer, 2008. *E-book*. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73934-0>.

ZUR-PINSKA, J. *et al.* Smart and sustainable: Exploring the future of PHAs biopolymers for 3D printing in tissue engineering. *Sustainable Materials and Technologies*, 38, e00750, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00750>.

ANEXOS

ANEXO A

Material Suplementar

Figura A.1 – Difratomogramas de raios-X deconvoluídos da amostra CM após a dissolução em TFA e armazenamento em diferentes tempos.

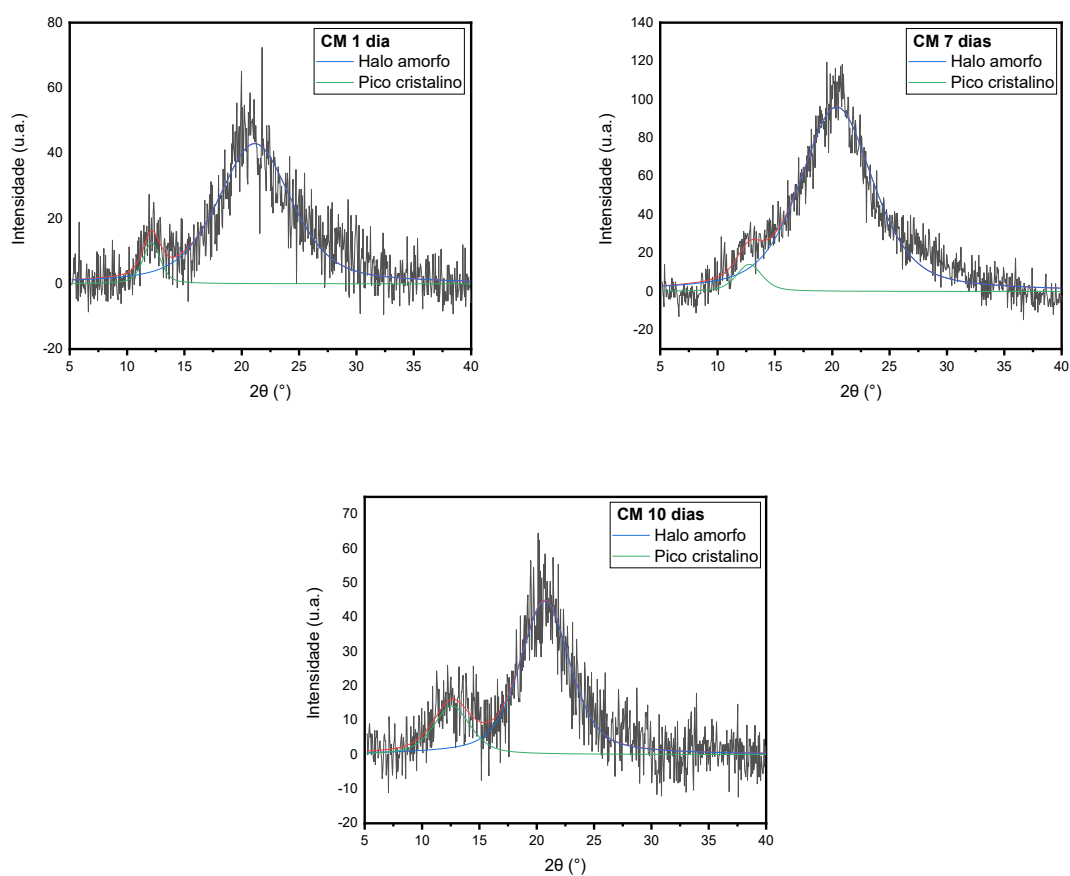
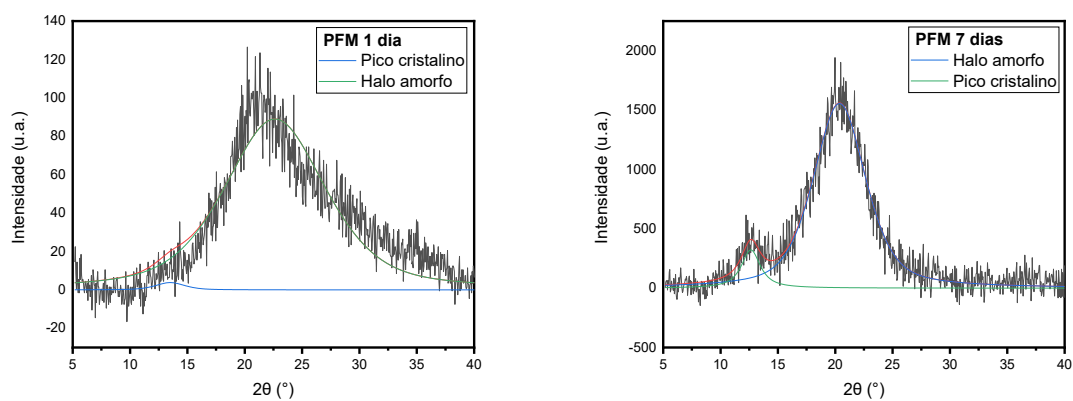


Figura A.2 – Difratomogramas de raios-X deconvoluídos da amostra PF após a dissolução em TFA e armazenamento em diferentes tempos.



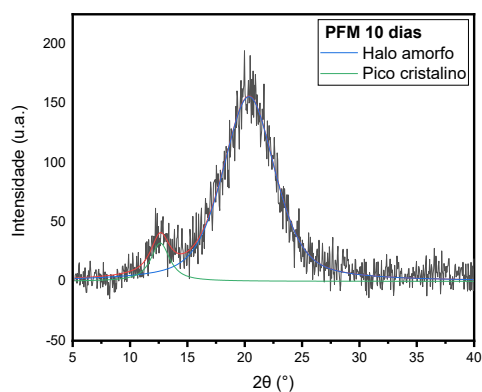


Figura A.3 – Bandas de absorção entre $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, referente à banda $\nu(\text{O—H})$, deconvoluídas dos espectros de infravermelho da amostra CM antes e após a dissolução em TFA e diferentes tempos de armazenamento.

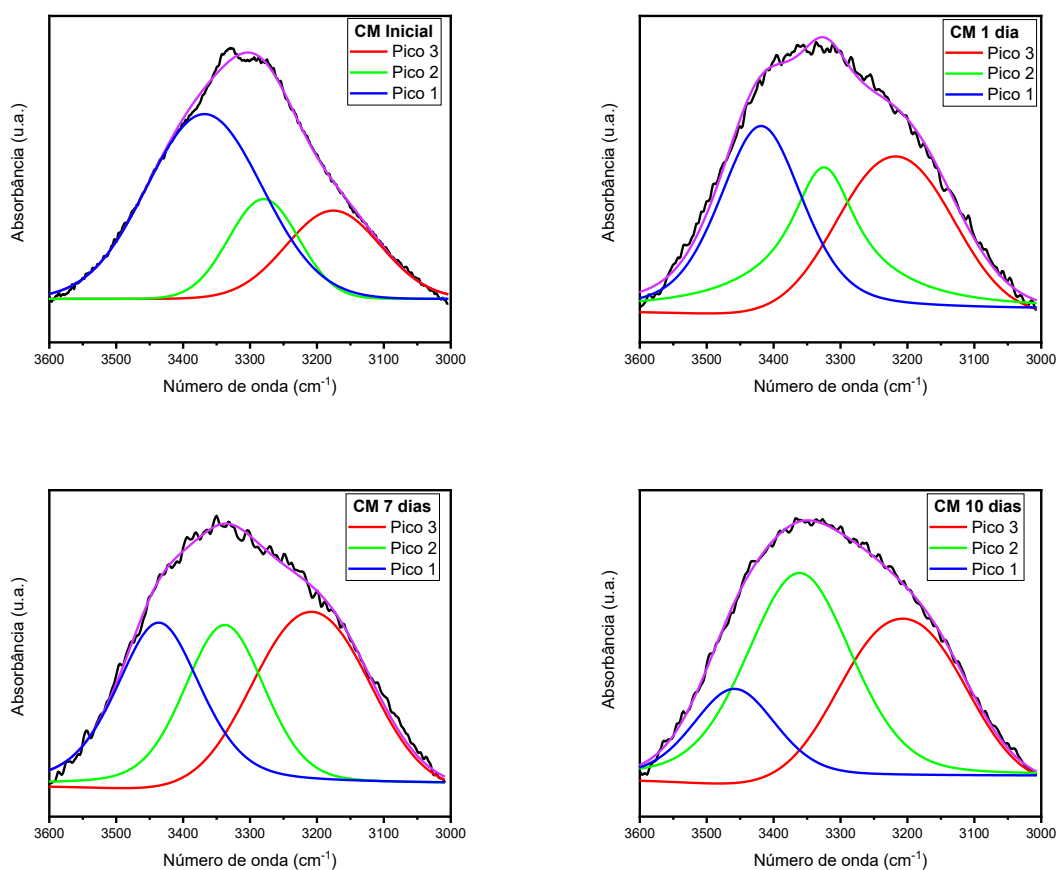


Figura A.4 – Bandas de absorção entre $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, referente à banda $\nu(\text{O—H})$, deconvoluídas dos espectros de infravermelho da amostra PF antes e após a dissolução em TFA e diferentes tempos de armazenamento.

